









BEUGUNG NIEDERENERGETISCHER ELEKTRONEN

AN GOLD-OBERFLÄCHEN

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
der Fakultät für Geowissenschaften der  
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Dieter Wolf  
aus Kehl / Rhein

München 1972



1. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Jagodzinski
2. Berichterstatter : Prof. Dr. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung : 11. Februar 1972

# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

|                                                           | <u>Seite</u> |
|-----------------------------------------------------------|--------------|
| EINLEITUNG                                                | 1            |
| I. APPARATIVE ENTWICKLUNG UND TESTVERSUCHE                | 6            |
| 1. Der Ultrahochvakuum-Pumpstand                          | 6            |
| 1.1 Vor- und Hochvakuumstufe                              | 7            |
| 1.2 Ultrahochvakuum-Stufe                                 | 8            |
| 1.3 Gaseinlaß-System                                      | 8            |
| 1.4 Vakuum-Messung und Sicherungssysteme                  | 9            |
| 2. Beugungskammer und Meßanordnungen                      | 11           |
| 2.1 Beugungskammer                                        | 11           |
| 2.2 Meßanordnungen                                        | 13           |
| 2.21 Rückstrahl-System mit zwei Gittern                   | 13           |
| 2.22 Universelles LEED-Diffraktometer                     | 16           |
| 2.23 Vier-Gitter-System für LEED- und Augeruntersuchungen | 24           |
| 3. Zusatzeinrichtungen der Beugungskammer                 | 26           |
| 3.1 Kanonen-Manipulator                                   | 27           |
| 3.2 Kristall-Manipulator                                  | 27           |
| 3.3 Ionenkanone                                           | 30           |
| 3.4 Bedampfungs-Einheit                                   | 33           |
| 3.5 Bildregistrierung                                     | 34           |
| 4. Testversuche zur Überprüfung der LEED-Anlage           | 35           |
| 4.1 Endvakuum                                             | 36           |
| 4.2 Restgas-Analysen                                      | 37           |
| 4.3 Beugungsversuche                                      | 43           |
| 4.31 Die 100-Nickel-Oberfläche                            | 44           |

|       |                                                                                      |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.32  | Die 100-Fläche von Lithiumfluorid                                                    | 46  |
| II.   | LEED-UNTERSUCHUNGEN AN GOLDOBERFLÄCHEN                                               | 49  |
| 5.    | Präparation und Reinigung der Goldoberflächen                                        | 51  |
| 5.1   | Präparation von Oberflächen spezieller kristallographischer Orientierung             | 53  |
| 5.2   | Reinigung der Oberflächen                                                            | 58  |
| 5.3   | Überprüfung der Oberflächen durch Auger-Spektroskopie                                | 70  |
| 6.    | Die 111-Gold-Oberfläche                                                              | 78  |
| 6.1   | LEED-Untersuchungen mit Primärenergien $E_p \leq 300 \text{ eV}$                     | 79  |
| 6.2   | Beugungsversuche mit Elektronenenergien $E_p > 400 \text{ eV}$ bis $1500 \text{ eV}$ | 87  |
| 6.3   | Hexagonale Überstruktur nach Kristall-Temperatur                                     | 92  |
| 7.    | Die 100-Gold-Oberfläche                                                              | 97  |
| 7.1   | Saubere 100-Oberfläche                                                               | 97  |
| 7.2   | Die Überstruktur der 100-Gold-Oberfläche                                             | 102 |
| 7.3   | Intensitätsmessungen                                                                 | 110 |
| 8.    | Die 110-Gold-Oberfläche                                                              | 128 |
| 8.1   | Die saubere 110-Gold-Oberfläche                                                      | 129 |
| 8.2   | Überstrukturen der 110-Gold-Oberfläche                                               | 133 |
| 8.3   | Die Fehlordnung der 110-Gold-Oberfläche                                              | 138 |
| 8.31  | Allgemeine Grundlagen der Fehlordnungstheorie                                        | 141 |
| 8.32  | Modelle der 110-Gold-Oberfläche                                                      | 146 |
| 8.321 | Ebene Oberfläche                                                                     | 147 |
| 8.322 | Stufenmodell der 110-Fläche                                                          | 150 |
| 8.33  | Messung der Intensitätsprofile                                                       | 155 |
| 8.34  | Auswertung der Intensitätsmessungen                                                  | 160 |

|                                          | <u>Seite</u> |
|------------------------------------------|--------------|
| 8.35 Ergebnisse und ihre Deutung         | 174          |
| 9. ZUSAMMENFASSUNG                       | 190          |
| III. A N H A N G                         | 193          |
| 10. Experimenteller Teil                 | 193          |
| 10.1 Elektronenkanone                    | 193          |
| 10.2 Kristallmanipulator                 | 205          |
| 10.3 Ionenkanone                         | 207          |
| 11. Theoretische Grundlagen              | 213          |
| 11.1 Fehlordnung der 110-Gold-Oberfläche | 213          |
| 11.11 Modell 1: Die ebene Oberfläche     | 213          |
| 11.12 Modell 2: Vergrößerte 110-Fläche   | 222          |
| 12. LITERATURVERZEICHNIS                 | 229          |



## E I N L E I T U N G

Die besonderen strukturellen, physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kristalloberflächen gewannen in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung. Das spezielle Interesse gilt heute den Oberflächenstrukturen, deren Einfluß auf den Ablauf von Grenzflächen-Reaktionen sowie deren Umwandlungen bei einer Änderung der Oberflächentemperatur bzw. bei Adsorption von Fremdatomen.

Zweidimensionale Oberflächenstrukturen bzw. extrem dünne Oberflächenschichten von nur wenigen Atomlagen Dicke können mit den klassischen Beugungsverfahren unter Verwendung von Röntgenstrahlung oder Materiewellen - Durchstrahlung des Kristalls mit Neutronen und hochenergetischen Elektronen - grundsätzlich nicht ermittelt werden.

Die Struktur der obersten Atomlagen eines Kristalls kann nur durch Beugung niederenergetischer Elektronen <sup>+) am Oberflächen-</sup>gitter erfaßt werden. Langsame Elektronen - der interessante Energiebereich liegt zwischen 10 eV und 300 eV, entsprechend einem Wellenlängenbereich von ungefähr  $3,8 \text{ \AA}$  bis  $0,7 \text{ \AA}$  - dringen allenfalls  $5 - 10 \text{ \AA}$  tief, also nur wenige Atomlagen, in den Kristall ein; die Intensitätsverteilung der gebeugten Elektronen in einem LEED-Diagramm ist daher repräsentativ für die Struktur der Oberfläche bzw. eine dünne Oberflächenschicht.

Der experimentelle Nachweis der Welleneigenschaften des Elektrons - 1924 von L. de Broglie postuliert - gelang C. Davisson und L.H. Germer [1] im Jahre 1927 durch Beugungsexperimente mit langsamen Elektronen an einem Nickel-Kristall. Diese Meßanordnung - ein Diffraktometer mit Elektronen-Kanone, Kristall und Faraday-Käfig zur Registrierung der gestreuten

---

<sup>+) Hierfür wird häufig auch die Abkürzung "LEED" - von Low Enery Electron Diffraction - benutzt.</sup>

Elektronen - war grundsätzlich auch für Untersuchungen von Oberflächen-Strukturen geeignet.

Der hohe Schwierigkeitsgrad von Beugungsexperimenten mit langsamen Elektronen - extremes Vakuum von  $10^{-10}$  Torr, empfindliche Reaktion der Elektronen auf äußere elektrische und magnetische Störfelder, hoher Zeitaufwand bei der Ermittlung vollständiger Beugungsdiagramme über Intensitätsmessungen - stand jedoch zunächst einer verbreiteten Anwendung auf Oberflächen-Untersuchungen entgegen. Nur an wenigen Stellen, hauptsächlich durch die Arbeitsgruppe um H.E. Farnsworth, wurde in der Folgezeit die ursprüngliche Meßanordnung von Davisson und Germer für die Untersuchung der Kristalloberflächen von Nickel, Kupfer, Silber und Gold eingesetzt.

Eine verbesserte Beugungsanordnung von W. Ehrenberg [2], mit dem Nachweis des Beugungsdiagramms auf einem Leuchtschirm, konnte sich nicht durchsetzen und geriet zunächst in Vergessenheit.

Erst mit dem 1960 erreichten hohen Stand der Ultrahochvakuum-Technik, setzte die Entwicklung auch in der Praxis brauchbarer Beugungsanordnungen ein.

L.H. Germer und Mitarbeiter [3][4] verwirklichten die von W. Ehrenberg vorgeschlagene Konzeption zunächst mit einem ebenen Gitter-Leuchtschirm-System und für senkrechten Einfall des primären Elektronenstrahls auf die Kristalloberfläche. J.J. Lander, J. Morisson und F. Unterwald [5] gelang dann 1962 die entscheidende Verbesserung dieser Rückstrahlanordnung durch Verwendung eines kugelförmigen Leuchtschirms mit konzentrisch davor angeordneten feinmaschigen Netzen für die Nachbeschleunigung der gebeugten Elektronen. Damit war erstmals ein relativ einfaches und in der Praxis verwendbares Beugungssystem gegeben.

LEED-Untersuchungen von reinen Metalloberflächen ergeben in vielen Fällen erhebliche Abweichungen der Oberflächenstrukturen

gegenüber den aus Röntgen-Experimenten bekannten dreidimensionalen Kristallstrukturen. Die häufig beobachteten, teilweise komplizierten, Überstrukturen können vorläufig nicht gedeutet werden, da eine Oberflächen-Strukturanalyse aus gemessenen LEED-Intensitäten bislang an den unzureichenden theoretischen Grundlagen und den begrenzten experimentellen Möglichkeiten scheitert.

Das konventionelle Rückstrahl-LEED-System mit senkrechtem Einfall der Elektronen auf die Kristalloberfläche ist nur zur Ermittlung der zweidimensionalen Einheitsmasche der Oberfläche und der Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Primärenergie der Elektronen geeignet. Für das Verständnis bzw. eine Interpretation dieser Intensitätskurven sind die theoretischen Kenntnisse jedoch noch nicht ausreichend. Die abgeschlossene, und bei Röntgenbeugungs-Experimenten überaus erfolgreiche, kinematische Theorie versagt bei der Erklärung von LEED-Intensitäten; brauchbare und für die Analyse von Oberflächenstrukturen geeignete dynamische Beugungstheorien sind derzeit noch nicht vollständig entwickelt.

Zusätzliche experimentelle Daten waren nur durch eine Verbesserung der herkömmlichen Beugungsanordnung zu erzielen. Die Bestimmung der vorerst noch unbekannten Atomformfaktoren für niederenergetische Elektronen - eine wesentliche Voraussetzung für die Lösung eines Strukturproblems -, des Polarisationsgrades der gestreuten Elektronen, der Schwingungsamplituden von Oberflächenatomen sowie der Fehlordnung in Oberflächen, erfordert Intensitätsmessungen im gesamten reziproken Halbraum über der Kristalloberfläche in Abhängigkeit von der Elektronenenergie wie des Einstrahlwinkels. Hier versagt die Rückstrahlanordnung wegen der nur begrenzt möglichen Variation der Einfallsrichtung für die primären Elektronen.

Vorliegende Arbeit ist in zwei Hauptteile untergliedert. Der erste Teil umfaßt den Aufbau einer für Beugungsuntersuchungen

geeigneten UHV-Apparatur und die Entwicklung eines universellen LEED-Diffraktometers mit einer azimuthal schwenkbaren Elektronenkanone und einem auf Kugelkoordinaten beweglichen Faraday-Käfig zur direkten Messung der rückgestreuten LEED-Intensitäten; durch Anordnung der Elektronenkanone und des Faraday-Käfigs vor dem Leuchtschirm blieb der Vorteil des konventionellen LEED-Systems, die dauernde Sichtbarkeit des Beugungsdiagramms, erhalten.

Die zusätzliche Verwendung von normalen 2- bzw. 4-Gitter-Rückstrahlssystemen ermöglichte den Vergleich eines Teils der vorliegenden Ergebnisse mit den Literaturangaben und die Anwendung der Auger-Spektroskopie, der bislang empfindlichsten Untersuchungsmethode zur Ermittlung bzw. Identifizierung von adsorbierten Fremdatomen. Mit Restgasanalysen und Testuntersuchungen an Nickel- und Lithiumfluorid-Oberflächen - zu diesen Kristallen existieren umfassende Angaben in der LEED-Literatur - wurde die gesamte Beugungsanlage vor Beginn der Untersuchungen an Gold-Oberflächen sorgfältig überprüft.

Im zweiten Teil der Arbeit sind die LEED-Untersuchungen an 111-, 100- und 110-Gold-Oberflächen dargestellt. Entscheidend für die Wahl von Gold waren die spezifischen strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften, die einfache kubische Struktur der Oberfläche, die Möglichkeit, Einkristalle höchster Reinheit zu züchten, die chemische Inaktivität der Oberfläche und der mit Quecksilber ( $Z = 80$ ) vergleichbare Schalen Aufbau des Goldatoms ( $Z = 79$ ).

Ziel der Untersuchungen war dabei, zunächst die erweiterten experimentellen Möglichkeiten des LEED-Diffraktometers aufzuzeigen, um dann aus den gewonnenen Ergebnissen Ansätze für eine quantitative Lösung von bislang ungeklärten Problemen der Oberflächen-Strukturanalyse abzuleiten.

Bereits ein qualitativer Vergleich von exakten Intensitätsmessungen an der 100-Gold-Oberfläche mit den Kurven des

differentiellen Wirkungsquerschnitts aus Streuexperimenten niederenergetischer Elektronen an freien Gold- bzw. Quecksilberatomen läßt den Einfluß des atomaren Streufaktors auf die Intensitätskurven  $I(E_p, \theta)$  erkennen. Die Notwendigkeit der Messung von LEED-Intensitäten in Abhängigkeit von Primärenergie und Einfallrichtung der Elektronen zur Lösung von Oberflächen-Strukturfragen steht damit außer Zweifel.

Alle dynamischen Theorien für LEED sind unter der Voraussetzung idealer, zweidimensional periodischer Oberflächen abgeleitet; die Struktur realer, fehlgeordneter Kristalloberflächen kann mit diesen Theorien nicht erfaßt werden.

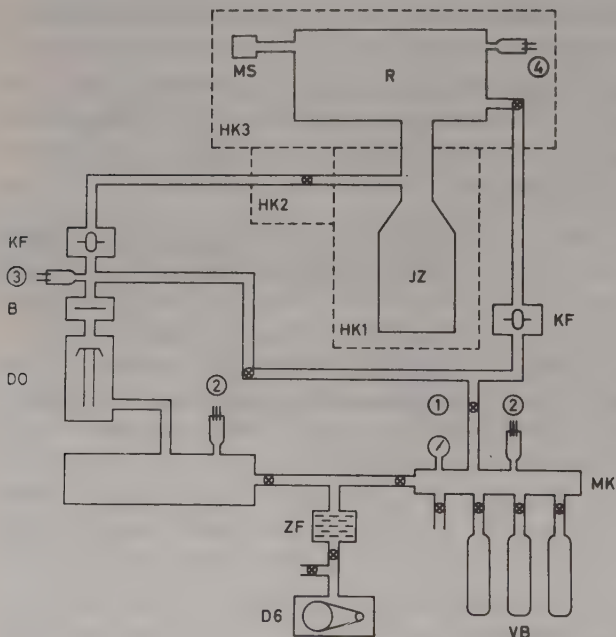
In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die kinematische Fehlordnungstheorie, welche statistisch verteilte Fehler in der Oberfläche voll berücksichtigt, bei der Deutung von LEED-Intensitäten angewendet.

Die Untersuchung des Fehlordnungsverhaltens der 110-Gold-Oberfläche über die Analyse von Intensitätsprofilen zeigt, daß eine Interpretation von LEED-Intensitäten mit dieser Fehlordnungstheorie möglich ist, d.h. quantitative Aussagen über Oberflächenstrukturen können - zumindest in speziellen Fällen - auch durch Anwendung einer erweiterten kinematischen Theorie gewonnen werden.

# I. APPARATIVE ENTWICKLUNG UND TESTVERSUCHE

## 1. Der Ultrahochvakuum-Pumpstand

Den vollständigen Aufbau des dreistufigen Pumpstandes - mechanische Drehschieberpumpe, Öldiffusionspumpe und Ionenzerstäuberpumpe mit Beugungskammer - zeigt Bild 1 in einer schematischen Darstellung.



### Druckmessung

- ① : 760 - 1 Torr
- ② :  $1 - 10^{-3}$  Torr
- ③ :  $10^{-3} - 10^{-8}$  Torr
- ④ :  $10^{-4} - 10^{-10}$  Torr

- D6 : Vorpumpe
- ZF : Zeolithfalle
- DO : Öldiffusionspumpe  
DO 120
- B : Öldampfsperre  
(Baffle)
- KF : fl.  $N_2$ -Kühlfalle
- JZ : Ionen-Zerstäuber-  
pumpe
- R : Rezipient
- MS : Massenspektrometer
- VB : Vorratsbehälter  
für Gase
- MK : Mischkammer
- ⊗ : Ventile
- HK : Heizkasten

Bild 1: Schemazeichnung des Ultrahochvakuum-Pumpstandes mit Gaseinlaß-System

### 1.1 Vor- und Hochvakuumstufe

Eine Pumpe mit mechanisch bewegten Teilen ist im Dauerbetrieb zu störanfällig. Durch Verwendung eines Vorvakuumkessels und Ausbau der Vorvakuum-Druckanzeige zu einer Regelautomatik wurde ein druckabhängig gesteuerter Kurzzeitbetrieb der Drehschieberpumpe erreicht. Während der - oft monatelangen - Dauer eines Versuchs konnte hierdurch das Vorvakuum ständig in den Grenzen von  $1 \cdot 10^{-2}$  und  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr gehalten werden.

Die Gesamtundichtigkeit des Hochvakuumumpumpstandes von  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr  $l s^{-1}$  ist hinreichend klein, so daß erst nach jeweils 100 Stunden die Vorpumpe für die Dauer von 5 Minuten eingeschaltet wird. Die Zeit zwischen diesen Pumpprozessen beträgt bei geheizter Diffusionspumpe 24 Stunden und ist während des Ausheizens von Rezipient und Ionenzerstäuberpumpe durch die erhöhte Gasdesorption auf etwa 1 Stunde verkürzt.

Dieser nur kurzzeitige Betrieb der mechanischen Pumpe bedeutet - neben einer größeren Betriebssicherheit - eine niedrige Pumpentemperatur; ein Anstieg der Partialdrücke von Öldämpfen bzw. Kohlenwasserstoffen im Restgas als Folge einer erhöhten Öltemperatur tritt nicht ein.

Durch zusätzlichen Einbau einer Zeolithfalle in die Ansaugleitung der Vorpumpe ist die Restgaszusammensetzung des Vorvakuums weitgehend frei von Crackprodukten des Vorpumpenöls.

Die Rückdiffusion von Kohlenwasserstoffen aus dem Treibmittel der Diffusionspumpe in das Restgas des Rezipienten wird durch eine wassergekühlte Öldampfsperre unmittelbar über der Ansaugöffnung der Pumpe und eine zusätzliche, mit flüssigem Stickstoff gekühlte, Tiefkühlfalle in der Pumpenleitung nahezu vollständig unterdrückt. Eine automatische Nachfüllvorrichtung sichert eine ständige, ausreichende Füllung der Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff.

Das Endvakuum dieses Hochvakuumumpumpstandes von  $8 \cdot 10^{-8}$  Torr wird

im allgemeinen nach einer Pumpdauer von 12 Stunden erreicht. Der Druckbereich unter  $1 \cdot 10^{-8}$  Torr erfordert eine besondere UHV-Arbeitstechnik sowie die Verwendung spezieller Materialien.

### 1.2. Ultrahochvakuum-Stufe

Ein Druck von  $10^{-10}$  Torr kann nur erreicht werden, wenn die inneren Oberflächen der UHV-Stufe zuvor durch Ausheizen bei Temperaturen von 200 bis  $450^{\circ}\text{C}$  weitgehend von Gasadsorptionsschichten befreit wurden, d.h. die Gasabgabe der kalten Wände sollte nicht größer als  $10^{-12}$  Torr  $1 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  sein. Die Leckrate darf - auch während des Ausheizens - den noch zulässigen Höchstwert von  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr  $1 \text{ s}^{-1}$  nicht überschreiten.

Der UHV-Rezipient und die Ionenzerstäuberpumpe mit  $50 \text{ l s}^{-1}$  Sauggeschwindigkeit sind zu einer Einheit verbunden und werden nach der Ausheizphase durch ein metallgedichtetes Ventil von der Hochvakuumstufe getrennt.

Einschließlich der Tiefkühlfalle sind alle Teile der UHV-Stufe aus antimagnetischem Edelstahl gefertigt; in den Flanschverbindungen werden ausschließlich Metalldichtungen - Golddraht bzw. Kupferringe - verwendet. Ohne Beeinträchtigung der Dichtigkeit können Ausheiztemperaturen bis zu  $450^{\circ}\text{C}$  angewendet werden.

Rezipient, IZ-Pumpe und Ventil werden in getrennten und thermisch gegeneinander isolierten Heizöfen - in Bild 1 durch Umrahmungen angedeutet - ausgeheizt. Die Temperatur jedes Ofens wird einzeln durch Stabthermostate geregelt.

### 1.3. Gaseinlaß-System

Über ein Gaseinlaß-System kann der Partialdruck eines einzelnen

Gases oder eines Gasgemischs eingestellt bzw. variiert werden. Aus Vorratsbehältern wird das spezielle Gas zunächst bis zu einem Druck von etwa 100 Torr in eine zuvor auf  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr evakuierte Mischkammer eingelassen, hieraus über eine Tiefkühlfalle geleitet und durch ein metallgedichtetes Dosierventil hoher Einstellgenauigkeit und Reproduzierbarkeit in den Rezipienten eingelassen. Die Reinheit des Gases beträgt damit mindestens  $10^{-8}$ , d.h. bei einem Partialdruck des eingelassenen Gases von  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr im Rezipienten liegen die Partialdrücke der Verunreinigungen durch Komponenten des Restgases im Gaseinlaßsystem unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Massenspektrometers.

Zur Reinigung von störenden Gasadsorptionsschichten sind alle Teile unter Hochvakuum mit  $150^{\circ}\text{C}$  ausheizbar.

#### 1.4. Vakuum-Messung und Sicherungssysteme

Im Grob- und Feinvakuumbereich wird der Druck mit mechanischen bzw. Wärmeleitungs-Vakuummetern, im Hochvakuum mit einem Ionisationsmanometer ermittelt.

Das Ultrahochvakuum wird mit einem Ionisationsmanometer nach Bayard-Alpert und - zur Kontrolle - durch den Entladungsstrom der Ionenzerstäuberpumpe gemessen.

Zur Analyse der Restgaszusammensetzung und zur Einstellung des Partialdrucks eines eingelassenen Gases ist ein magnetisches Massenspektrometer mit der Beugungskammer verbunden. Der Pumpstand und die angeschlossenen Meßanordnungen werden durch eine Sicherungsautomatik geschützt, welche bei Auftreten folgender Störungen die gesamte Anlage abschaltet:

- 1.) Ausfall einer oder mehrerer Phasen des Stromnetzes.
- 2.) Blockierung der Vorpumpe sowie Störung in der Stromversorgung des Pumpenmotors.

- 3.) Unterbrechung im Kühlwasserkreis der Diffusionspumpe.
- 4.) Anstieg des Hochvakuums über einen vorgegebenen Wert im Druckbereich von  $10^{-4}$  -  $10^{-7}$  Torr.
- 5.) Überschreitung eines Entladungsstroms von 200 mA in der Ionenzerstäuberpumpe.
- 6.) Anstieg des Drucks in der Beugungskammer über einen vorgegebenen Wert im Druckbereich von  $10^{-7}$  -  $10^{-10}$  Torr.

Der Ausfall der Anlage durch eine Störung wird über einen Sender bzw. Empfänger außerhalb des Labors akustisch angezeigt. Im Blockdiagramm - Bild 2 - ist der Zusammenhang von Pumpstand und Beugungskammer mit den Steuer- und Überwachungseinrichtungen sowie den Meßanordnungen dargestellt; einzelne Meßkreise werden in den folgenden Abschnitten bzw. im Anhang behandelt.

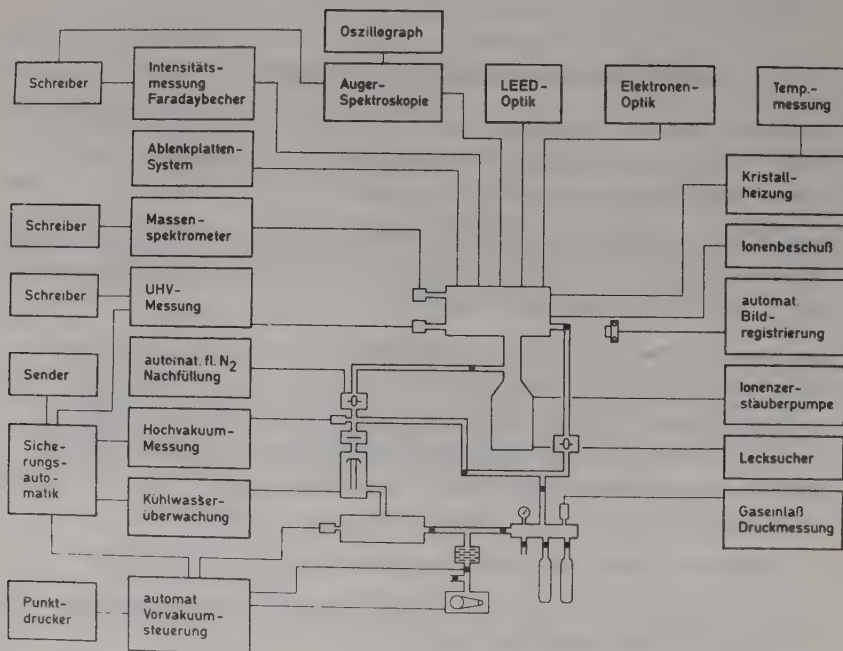


Bild 2: Vollständiges Blockdiagramm der Beugungs-Anlage

## 2. Beugungskammer und Meßanordnungen

### 2.1 Beugungskammer

Die rechteckige Beugungskammer <sup>+)</sup>  - Bild 3 - ist aus einzelnen Edelstahlplatten zusammengesetzt, die durch Lichtbogenschweißung unter Argon UHV-dicht verschweißt wurden.

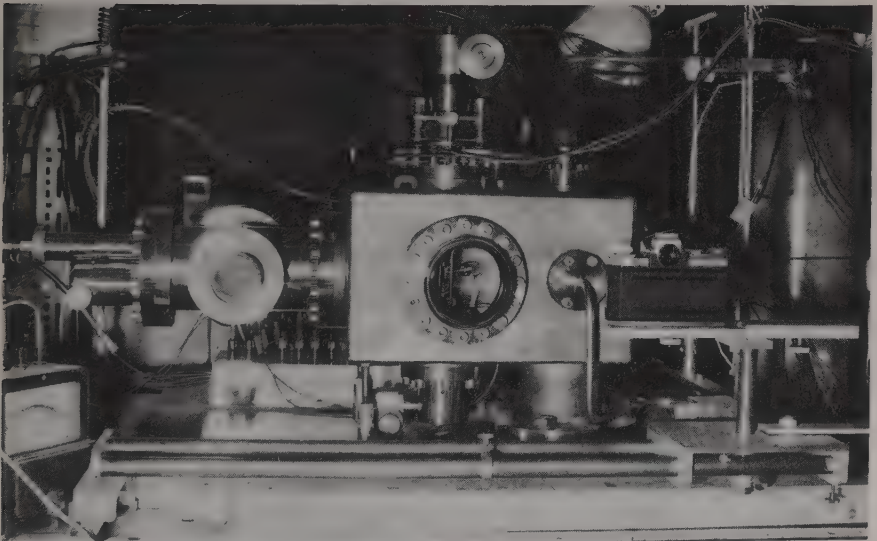


Bild 3: Die Beugungskammer

Im Fenster ist die Kristallhalterung und die Elektronenkanone sichtbar. Die Bewegung des Kristalls und der Elektronenkanone erfolgt durch die Manipulatoren auf der Ober- bzw. Unterseite des Rezipienten. Im rechten Ansatzrohr - hinter der Kamera - ist die Ionenkanone montiert. Das linke Kreuzstück enthält das 4-Gitter-LEED-Auger-System. Ganz links sind die Manipulatoren für den beweglichen Faraday-Käfig - Linearantrieb und Drehdurchführung - zu erkennen.

<sup>+)</sup>

Abmessungen: 350 x 250 x 200 mm<sup>3</sup>

Nach der Fertigstellung der Kammer wurden die inneren Wandoberflächen durch elektrolytisches Ätzen und Polieren von anhaftenden Verunreinigungen gereinigt.

Die Flanschverbindungen werden mit Flachringen aus Kupfer gedichtet <sup>+)</sup> ; die Öffnungen der Flansche haben freie Innendurchmesser von 102, 70 und 37 mm.

Durch ein Glasfenster von 100 mm Durchmesser auf der Frontseite der Kammer kann das Beugungsbild beobachtet und fotografiert werden; der gegenüberliegende rückseitige Flansch trägt entweder ein vollständiges LEED-System mit Elektronenkanone und Nachweiseinheit oder - im Fall der Diffraktometeranordnung - den Leuchtschirm mit zwei stationären Faradaybechern für quantitative Intensitätsmessungen. Die Flansche auf der Ober- und Unterseite der Kammer sind für den Anschluß des Kristall- bzw. Kanonenmanipulators vorgesehen; auf den seitlichen Flanschen sind die Ionenkanone und der Antriebsmechanismus für den beweglichen Faradaybecher befestigt.

Das Gaseinlaßventil, die UHV-Meßröhre und die Massenspektrometerröhre sind an die Flansche mit 37 mm Innendurchmesser angeschlossen.

Die sorgfältige gegenseitige Ausrichtung der Flansche vor der Verschweißung - die maximale Abweichung der Flanschachsen vom Beugungszentrum beträgt 0,1 mm - ermöglichte den Aufbau des Kanonenmanipulators und des beweglichen Faradaybechers ohne zusätzliche, mechanisch aufwendige Justiertvorrichtung. Nur der Kristallmanipulator ist mit einer Zentriereinrichtung für den Kristall ausgestattet.

---

<sup>+)</sup>

System Con Flat von Varian

## 2.2 Meßanordnungen

Zur Untersuchung der Kristalloberflächen wurden drei verschiedene Beugungssysteme entwickelt:

1. eine Rückstrahlanordnung mit feststehender Elektronenkanone und einer Nachweiseinheit für die gebeugten Elektronen aus kugelförmigem Leuchtschirm und zwei konzentrischen Gittern.
2. ein LEED-Diffraktometer mit einer - vor dem Leuchtschirm - azimuthal schwenkbaren Elektronenkanone und einem auf Kugelkoordinaten beweglichen Faradaybecher.
3. eine modifizierte LEED-Auger-Anordnung, d.h. eine stationäre Elektronenkanone und eine Nachweiseinheit mit vier konzentrischen Gittern.

### 2.21 Rückstrahl-System mit zwei Gittern

Eine Anordnung zur Beugung langsamer Elektronen an Einkristalloberflächen mit einer Leuchtschirm-Einheit für den Nachweis der gestreuten Elektronen wurde erstmals von W. Ehrenberg 1934 [2] beschrieben. Das modifizierte Rückstrahlssystem mit ebenem Leuchtschirm - 1960 von E.J. Scheibner, L.H. Germer und C.D. Hartmann [3][4] entwickelt - wurde von J.J. Lander, J. Morrison und F. Unterwald [5] 1962 durch Verwendung eines kugelförmigen Leuchtschirms entscheidend verbessert; heute wird allgemein dieser Aufbau für LEED-Untersuchungen eingesetzt.

Das Prinzip, die Schaltung bzw. die technische Ausführung der speziell entwickelten Elektronenkanone und der Nachweiseinheit mit kugelförmigem Leuchtschirm ist in Bild 4 dargestellt.

Die Elektronenkanone besteht aus einem Dreielektrodensystem mit Wolfram-Haarnadelkathode, Steuerelektrode (Wehnelt) sowie Anode El zur Strahlerzeugung [6] und einer elektrostatischen

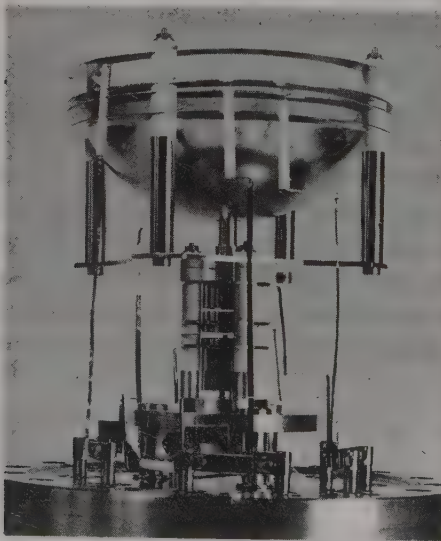
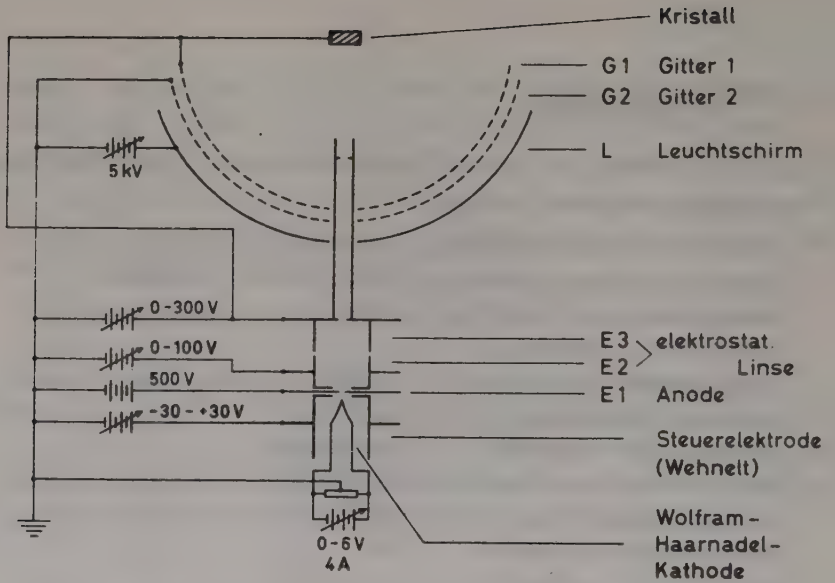


Bild 4: Schaltung und technische Ausführung des 2-Gitter-LEED-Systems

Linse - E2 und E3 - zur Strahlfokussierung.

Mit der Elektrode E3 ist ein Kollimator verbunden, welcher durch eine Öffnung im Zentrum des Leuchtschirms geführt ist und den Elektronenstrahl gegen die Potentiale des Beugungsraums abschirmt. Der Strahldurchmesser beträgt auf der Kristalloberfläche - für einen Strahlstrom von  $1 \mu\text{A}$  - zwischen 0,5 und 1 mm, abhängig von der Elektronenenergie; die Strahldivergenz ist kleiner  $1^\circ$ . Die Energiebreite des Primärstrahls ist durch die Maxwellverteilung thermischer Elektronen bedingt und beträgt für eine reine Wolframkathode mit einer Emissionstemperatur von  $2700^\circ\text{K}$  etwa 0,5 eV. Das Nachweissystem für die von der Kristalloberfläche zurückgestreuten Elektronen besteht aus dem kugelförmigen Leuchtschirm L und zwei dazu konzentrischen, feinmaschigen Gittern - G1 und G2 - von jeweils 48 % Transparenz.<sup>+)</sup>

Das erste Gitter G1 bestimmt die Potentialverhältnisse im Beugungsraum und erweitert die Nachweismöglichkeiten:

1. Der Kristall und das Gitter G1 befinden sich auf gleichem Potential wie die Austrittselektrode E3 der Kanone. Der Beugungsraum ist dann feldfrei; die Bahnen der gestreuten Elektronen verlaufen ungestört und geradlinig zum Nachweissystem. Das Beugungsbild ist allein durch den Öffnungswinkel des Leuchtschirms - im vorliegenden Fall  $120^\circ$  - begrenzt. Etwa 75 % aller - im reziproken Halbraum über der Kristalloberfläche - möglichen Reflexe werden erfaßt; Reflexaufspaltungen werden im allgemeinen noch genügend aufgelöst.
2. Das Gitter G1 liegt gegenüber Kristall und Austrittselektrode E3 auf höherem, positivem Potential. Der Beugungsraum ist dann nicht mehr feldfrei, die Feldlinien zum Leucht-

---

<sup>+)</sup>  Technische Details und Meßdaten sind im Anhang 10.1 für die im Aufbau ähnliche Kanone der Diffraktometeranordnung dargestellt.

schirm sind gekrümmt. In diesem Fall können - trotz der begrenzten Leuchtschirmöffnung - auch parallel zur Kristalloberfläche austretende Elektronen beobachtet werden, d.h. der reziproke Halbraum kann vollständig erfaßt werden. Die Auflösung reicht jedoch im allgemeinen für das Erkennen von Reflexaufspaltungen nicht aus.

Der überwiegende Teil der einfallenden Elektronen - mehr als 95 % - wird inelastisch d.h. mit beträchtlichen Energieverlusten an der Kristalloberfläche gestreut. Um diese Elektronen, welche zunächst ohne Informationswert für das Reflexdiagramm aus elastisch gestreuten Elektronen sind und nur zu einer diffusen Aufhellung des Leuchtschirms beitragen, herauszufiltern, wird mit dem Potential am Gitter G2 - im allgemeinen Kathodenpotential - ein Gegenfeld aufgebaut. Nur Elektronen der Primärenergie bzw. solche, die keinen größeren Energieverlust als etwa 2 eV erlitten haben, können dieses Filter passieren; die Schärfe des Energiefilters wird hier vom Durchgriff des Leuchtschirmpotentials durch das Einzelgitter G2 begrenzt.

Zwischen dem Gitter G2 und dem Leuchtschirm durchlaufen die elastisch gestreuten Elektronen ein Beschleunigungsfeld, in dem sie auf 5 keV - die zur Leuchtschirmanregung notwendige Energie - nachbeschleunigt werden.

Alle Elektroden sind einzeln kontaktiert und aus der Vakuumkammer herausgeführt d.h. über die Potentiale kann frei verfügt werden. Sämtliche Spannungen sind stabilisiert und werden mit 1 % Genauigkeit bestimmt. Der Heizstrom für die Kathode wird auf 0,5 % konstant gehalten.

## 2.22 Universelles LEED-Diffraktometer

Rückstrahldiagramme liefern im allgemeinen nur Informationen über die Geometrie der Einheitszelle in einer Kristalloberfläche bzw. über den Aufbau von Adsorptionsschichten, sofern

deren Anlagerung mit definierten und kontrollierten Voraussetzungen erfolgt.

Echte Strukturfragen, zu deren Lösung ein vollständiger Satz von Intensitätsdaten aus dem gesamten Halbraum des reziproken Gitters über der Kristalloberfläche benötigt wird, können mit einer Rückstrahlanordnung nur ungenügend entschieden werden. Mit einer Diffraktometeranordnung - Elektronenkanone azimuthal schwenkbar und vor dem Leuchtschirm angeordnet - kann das gesamte reziproke Oberflächengitter durch Variation der Primärenergie wie des Einstrahlwinkels abgetastet werden. Der Vorteil des Rückstrahlsystems - die Sichtbarkeit des größten Teils aller möglichen Reflexe - wird durch einen Leuchtschirm mit ausreichend großem Öffnungswinkel gewahrt. Mit zusätzlichen Faradaybechern können Reflexintensitäten quantitativ bestimmt werden.

Die simultane Verwendung als LEED-Diffraktometer und als Auger-Spektrometer mit der freien Wahl des jeweils günstigsten Einstrahlwinkels für den primären Elektronenstrahl ist ein weiterer Vorzug dieser Anordnung; vorausgesetzt, die hier notwendigerweise klein dimensionierte LEED-Kanone ist genügend spannungsfest - im allgemeinen werden bis 3 keV-Elektronen benötigt - erübrigt sich der - sonst für genaue Messungen übliche [7][8] - zusätzliche Einbau einer speziellen Auger-Kanone. Die Auger-Spektroskopie liefert zusätzliche Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und ergänzt damit die aus den LEED-Diagrammen gewonnenen Kenntnisse über die Einheitszelle.

Das Prinzip der Beugungsanordnung ist in Bild 5, die technische Ausführung in Bild 6 dargestellt.

Der Leuchtschirm besteht aus dem Mittelstreifen <sup>+)</sup>  einer mit

---

<sup>+)</sup>  aus technischen Gründen: Für den Einbau des Schirms in den Rezipienten stehen Flanschöffnungen von maximal 100 mm Innendurchmesser zur Verfügung

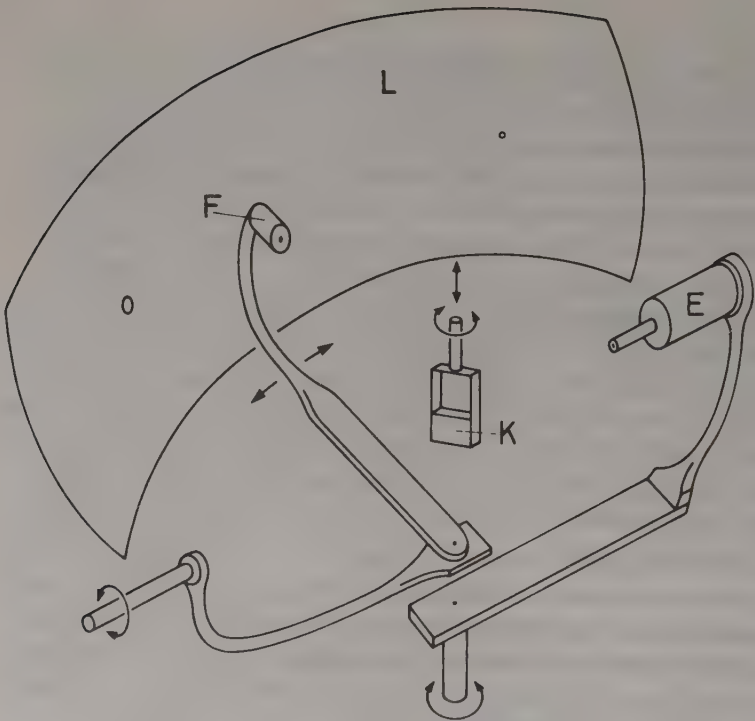


Bild 5: Schematische Darstellung des LEED-Diffraktometers

E : Elektronenkanone

K : Kristall

F : beweglicher Faraday-Käfig

L : Leuchtschirm

ZnS CdS Ag beschichteten Kugelschale aus Edelstahl mit 125 mm Radius.

Die geometrischen Öffnungswinkel des Schirms, bezogen auf die Kristalloberfläche im Kugelmittelpunkt, betragen  $140^\circ$  für das Azimut (in der Horizontal- bzw. Äquatorebene) und  $\pm 25^\circ$  für die Deklination (Vertikalkreis). Vor dem Leuchtschirm sind, wie

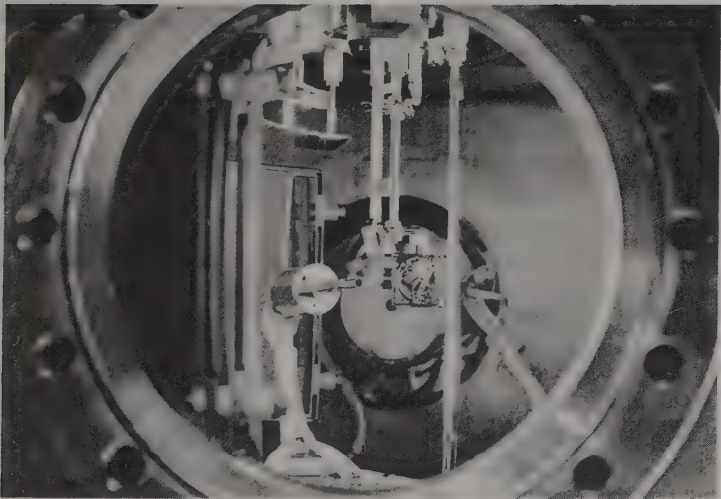
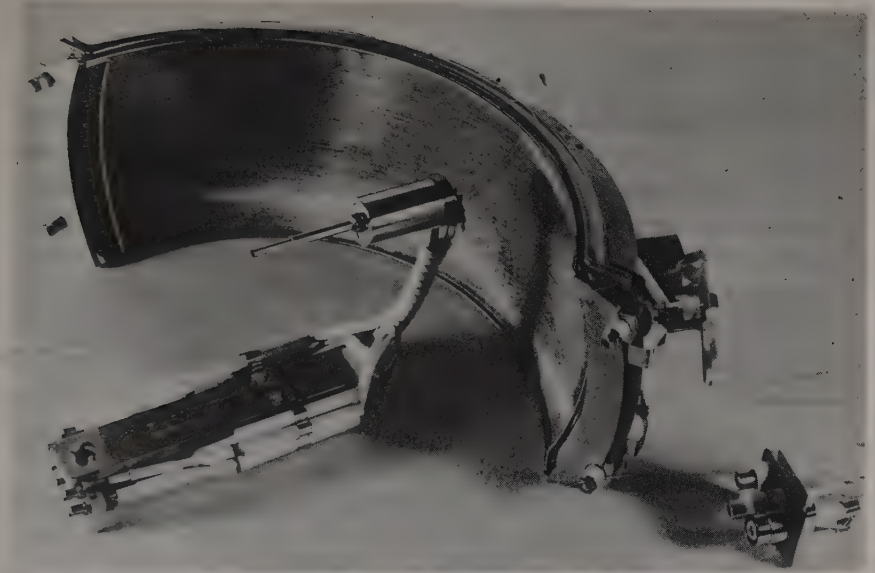


Bild 6: a technische Ausführung der Elektronenkanone und der Leuchtschirm-Einheit; rechts hinter dem Leuchtschirm ist einer der festen Faraday-Käfige zu erkennen.

b LEED-Diffraktometer montiert; noch ohne beweglichen Faraday-Käfig und ohne untere Ablenkplatte

bei dem Rückstrahlssystem, zwei konzentrische, feinmaschige Gitter - G1 und G2 - mit jeweils 48 % Transparenz angeordnet. Das erste Gitter G1 bestimmt die Potentialverhältnisse im Beugungsraum und liegt im allgemeinen auf Kristallpotential; das zweite Gitter G2 - bei LEED-Betrieb konstant auf Kathodenpotential - wirkt als Filter für die inelastisch gestreuten Elektronen. In der Beschleunigungsstrecke zwischen Gitter G2 und dem Leuchtschirm werden die elastisch gestreuten Elektronen auf 4 keV nachbeschleunigt.

Bei der Durchführung einer Energieanalyse von gestreuten Elektronen liegen Leuchtschirm und Gitter G2 als Kapazität in einem Zweig einer Wechselstrombrücke [9]. Am Leuchtschirm liegt eine feste Saugspannung von 100 V; das mit einer Wechselspannung von 2 bis 6 Volt überlagerte Potential an Gitter G2 wird zeitlich zwischen 0 und 2000 Volt linear variiert. Elektronische Differentiation des durchgelassenen Totalstroms auf den Leuchtschirm liefert das Energie- bzw. Augerspektrum der gestreuten Elektronen.

Die schwenkbare Elektronenkanone - Bild 6a - gleicht in der Elektrodenanordnung der Rückstrahlkanone, weicht jedoch im Aufbau davon ab. Während die Kanone des Rückstrahlsystems ohne wesentliche Einschränkung in den äußeren Abmessungen aufgebaut werden kann, erfordert die Diffraktometeranordnung einen möglichst klein dimensionierten - im Außendurchmesser wie in der Länge - und vor allem abgeschirmten Kanonenaufbau möglichst hoher Spannungsfestigkeit.

Das Beugungsdiagramm wird durch die Kanone - der maximale Durchmesser beträgt 18 mm bei einer Gesamtlänge einschließlich Kollimator von 83 mm - nur unwesentlich abgeschattet; in der Rückstrahl-Stellung hat der Schatten einen Durchmesser von etwa 3 Zentimetern.

Die äußere allseitig geschlossene Abschirmung auf Kristallpotential trennt die inneren Elektroden und ihre Potential-

zuführungen vom Beugungsraum; die verschiedenen Potentiale der Kanone können somit keine Störungen bzw. Verzerrungen des Feldes im Beugungsraum verursachen. Zusätzlich wird die Überstrahlung des Beugungsbildes durch das Licht der Wolframkathode weitgehend unterdrückt.

Trotz kleinster äußerer Abmessungen ist die Spannungsfestigkeit ausreichend hoch: Primärenergien der Elektronen bis zu 4 keV sind möglich; die Kanone ist damit auch für die Verwendung bei Auger-Untersuchungen geeignet.

Günstigere Formgebung und Größe der einzelnen Elektrodenöffnungen erbrachte - gegenüber der Rückstrahlkanone - eine Steigerung des Primärstromes auf 5  $\mu$ A bei unverändertem Strahldurchmesser von etwa 1 mm auf der Kristalloberfläche. Die Strahldivergenz ist verringert und beträgt je nach Energie 2' - 44'. Die Stabilisierung des Kathoden-Heizstroms reicht aus, den Strahlstrom auf 0,5 % konstant zu halten. Technische Details und Meßdaten zu dieser Elektronenkanone sind ausführlich im Anhang 10.1 dargestellt.

Die übliche Photometrierung des Leuchtschirms zur Bestimmung von Intensitäten liefert nur ungenaue, relative Werte. Genaue Messungen von Reflexintensitäten sind allein mit Faradaybechern möglich; zusätzlich können - dauernde Registrierung des Primärstroms vorausgesetzt - Absolut-Intensitäten ermittelt werden |1||10|.

Das Beugungssystem wurde daher mit fokussierenden Gegenfeld-Meßanordnungen einschließlich Faradaybechern ausgerüstet.

Zwei der Meßsysteme sind hinter Bohrungen im Leuchtschirm - mit 5 bzw. 1 mm Durchmesser - fest montiert, das dritte befindet sich beweglich vor dem Leuchtschirm und kann auf Kugelkoordinaten an jede Stelle des Beugungsdiagramms gebracht werden. Die Meßbecher und Meßleitungen sind mit einer koaxialen Schutzringanordnung zur Abschirmung von Querströmen umgeben; die Intensitätsmessungen sind damit frei von überlagerten

Fremdströmen durch ungenügende Isolationswiderstände.

Vor den Auffängern der stationären Meßsysteme sind zwei zusätzliche Elektroden angeordnet; mit dieser elektrostatischen Linse wird der zu messende Elektronenstrahl auf die Eintrittsblende des Faradaybechers fokussiert. Bei Strommessungen zur Intensitätsbestimmung werden die Fokussierungspotentiale konstant gehalten.

Zusammen mit den Gittern G1, G2 und dem Leuchtschirm bilden die beiden Elektroden ein "Mehrgittersystem", welches - ähnlich wie übliche 3- bzw. 4-Gitteranordnungen |11| |12| - zur Energieanalyse benutzt werden kann. <sup>+)</sup>

Der bewegliche Faradaybecher vor dem Leuchtschirm |13| ist nur für Intensitätsmessungen vorgesehen; Energieanalysen sind hiermit nur begrenzt bzw. mit schlechter Auflösung möglich. Zwei zusätzliche Elektroden vor dem Meßbecher - die vordere ist zu einer alle Innenteile umschließenden Abschirmung erweitert - bilden eine Filterstrecke, welche nur die elastisch gestreuten Elektronen durchläßt. Die Reflexintensität kann damit weitgehend untergrundfrei gemessen werden. Die äußere Abschirmung auf Kristallpotential sichert die ungestörten Feldverhältnisse im Beugungsraum.

Alle Teile der Meßsysteme wurden vor dem Einbau mit Goldaufdampfschichten von einigen Tausend Ångström Dicke versehen. Die Verfälschung des Meßstroms durch eventuelle Aufladungen von Oxidschichten auf den Edelmetallelektroden und dadurch bedingte Strahlablenkungen wird verhindert; die Rauigkeit der Aufdampfschicht wirkt als Elektronenfalle. Der Austritt von Se-

---

<sup>+)</sup>  Die beiden konzentrischen Gitter und der Leuchtschirm des LEED-Systems sowie die zusätzlichen Elektroden vor dem Meßbecher bilden einen 5-Gitter-Gegenfeld-Analysator. Genaue Analysen der Energieverteilung elastisch gestreuter Elektronen in einem speziellen Reflex sowie die Ermittlung der entsprechenden Energieverlustspektren werden - die übliche Meßtechnik mit Lock-in-Verstärkern und elektronischer Differentiation des Meß-Signals vorausgesetzt - damit möglich.

kundärelektronen aus dem speziell geformten Meßbecher - kegelförmiger Boden und Rand an der Eintrittsblende - ist nur nach mehrfacher Reflexion möglich und wird durch ein positives Saugpotential am Auffänger vollständig verhindert.

Zwei Ablenkplatten zwischen Kristall und Leuchtschirm - Kreisringsektoren parallel zur Äquatorebene<sup>+)</sup>  ergänzen die Beugungsanordnung. Zur Abschirmung des Beugungsraums gegen äußere elektrische Störfelder liegen die Ablenkplatten im allgemeinen auf dem Potential des Kristalls und der Austrittselektrode der Kanone. Das Beugungsdiagramm ist dann weitgehend unverzerrt d.h. die Lagen der Reflexe werden durch äußere Störungen nur noch unwesentlich verändert.

Die Vertikal-Ausdehnung des unverzerrten Beugungsbildes ist durch die Breite des Leuchtschirmstreifens - Öffnungswinkel  $50^{\circ}$  - begrenzt. Ein negatives Abstoßungspotential an den Ablenkplatten erweitert diesen Öffnungswinkel auf ca.  $90^{\circ}$ ; das Beugungsdiagramm wird unter Verkürzung aller zur Äquatorebene senkrechten Abstände auf die Breite des Leuchtschirms komprimiert.

Ein Abstoßungspotential an einer einzelnen Platte bewirkt eine einseitige Verschiebung des Beugungsdiagramms, d.h. auch außerhalb der Äquatorebene liegende Reflexe können mit den stationären Faradaybechern vermessen werden. Bei zusätzlicher Überlagerung einer sägezahnförmigen Wechselspannung niedriger Frequenz kann die Reflexintensität mit einem Schreiber registriert werden.

Die Gesamtplanung dieser Beugungsanordnung erfolgte unter Berücksichtigung einer zukünftigen Erweiterung zum automatischen Diffraktometer: Nach Kopplung der mechanischen Antriebe von Kristalldrehung, Elektronenkanone und Faradaybecher sowie des Potentiometers für die Primärenergie mit Schrittschaltmotoren ist eine vollautomatisierte, programmgesteuerte Datenerfassung möglich. Ein Prozeßrechner übernimmt die Steuerung der An-

---

<sup>+)</sup>  Bild 6 b, S. 19

triebsmotoren und die Speicherung der an jeder Stelle des reziproken Halbraums - unter Variation von Einstrahlwinkel und Energie der Primärelektronen - ermittelten Intensität der gestreuten Elektronen.

## 2.23 Vier-Gitter-System für LEED- und Augeruntersuchungen

Für LEED-Untersuchungen ist die Filterwirkung eines einzelnen Gitters in einer Zwei-Gitteranordnung im allgemeinen ausreichend; der noch vorhandene Untergrund an inelastisch gestreuten Elektronen vermindert zwar den Kontrast des Beugungsbildes, beeinträchtigt die visuelle Beobachtung jedoch nur unwesentlich.

Ein verbessertes Energiefilter entsteht durch Hinzunahme eines dritten Gitters auf Kristallpotential zwischen Leuchtschirm und Gitter G2. Hierdurch wird das Potential an Gitter G2 gegen den Leuchtschirm weitgehend abgeschirmt. L.N. Tharp und E.J. Scheibner [11] konnten die Eignung eines solchen Drei-Gittersystems als Gegenfeldanalysator zur Bestimmung von Energiespektren nachweisen.

Eine weitere wesentliche Verbesserung der Energieauflösung wird mit einem räumlich ausgedehnten Filternetz G2 - d.h. ein zusätzliches viertes Netz - und einem vergrößerten Abstand zwischen den Gittern G1 und G2 erreicht [12].

Der prinzipielle Aufbau dieses für simultane LEED-Beobachtungen und Auger-Analysen geeigneten Systems - Bild 7 - gleicht der 2-Gitter-Rückstrahlanordnung.

Die Elektronenkanone hinter dem Leuchtschirm ist eine stationäre Version der schwenkbaren Kanone, mit gleicher Form der einzelnen Elektroden, jedoch vergrößerten Isolationsabständen, so daß eine verbesserte Hochspannungsfestigkeit - bis zu 6 kV - erreicht wurde.

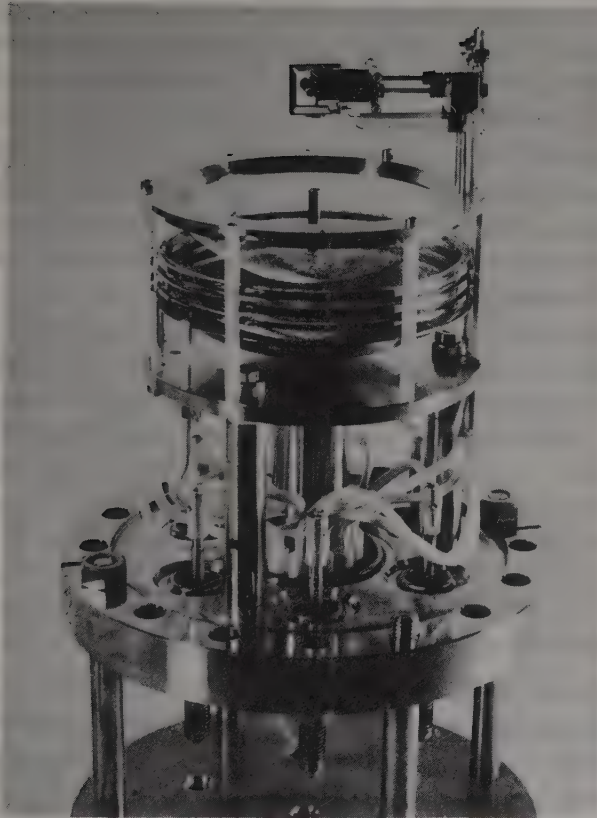


Bild 7: 4-Gitter-LEED-Auger-System  
Abschirmzylinder teilweise entfernt

Auch hier wird eine Wolfram-Haarnadelkathode verwendet; die elektrische Schaltung ist erdfrei und kann an jeder Stelle auf Null-Potential gelegt werden.

Das Nachweissystem besteht aus dem kugelförmigen Leuchtschirm mit einem Öffnungswinkel von  $80^{\circ}$  und vier konzentrischen Edel-

stahlgittern G1 bis G4 von jeweils 82 % Transparenz. (Gesamttransparenz damit 45 % gegenüber nur 23 % des Zwei-Gittersystems). Die Gitter G2 und G3 im Abstand von 3 mm sind elektrisch verbunden und bilden zusammen ein räumlich ausgedehntes Filternetz, dessen innere Äquipotentialflächen ungestört und somit definiert sind.

Dieses Filternetz wird von den äußeren Gittern G1 und G4 gegen den Beugungsraum bzw. den Leuchtschirm abgeschirmt. Der vergrößerte Abstand zwischen G1 und G2 definiert die Feldverhältnisse im Beugungsraum, d.h. der Durchgriff des Potentials von G1/G2 ist vernachlässigbar.

Die Durchlässigkeit dieser "Netz-Triode" für Elektronen wird mit dem Potential an G2/G3 gesteuert: LEED-Untersuchungen werden mit festem G2/G3-Potential - im allgemeinen Kathodenpotential - durchgeführt; zur Energieanalyse wird die Gitterspannung linear zwischen Null- und Kristallpotential variiert.

### 3. Zusatzeinrichtungen der Beugungskammer

Zur Durchführung der Oberflächenuntersuchungen mit variablem Einfallswinkel der Primärelektronen war die Ausrüstung der Beugungskammer mit zusätzlichen speziell entwickelten Hilfsgeräten notwendig: präzise Manipulatoren für die Bewegung der Elektronenkanone und des Kristalls, eine Ionenkanone zur Reinigung der Kristalloberflächen, eine Aufdampfvorrichtung sowie eine fotografische Registriereinrichtung für die Beugungsdiagramme.

### 3.1. Der Kanonenmanipulator

Die Halterung für die Elektronenkanone - eine im Abstand zum Leuchtschirm justierbare Montageplatte - ist auf der Drehachse eines ultrahochvakuumdichten Taumelantriebs befestigt. Die Lagerung der Achse in zwei Kugellagern - Abstand 50 mm - ist ausreichend genau; die größte Achsabweichung bei Drehung um  $360^{\circ}$  tritt in der  $180^{\circ}$ -Stellung mit 0,01 mm auf.

Mit 10 mm Durchmesser ist die Achssteifigkeit genügend groß, um die Elektronenkanone - trotz einseitig ausladender Halterung - weitgehend frei von mechanischen Schwingungen zu halten. Für den Antrieb der Drehdurchführung wird ein Schneckengetriebe verwendet. Zur exakten, spielfreien Einstellung des Triebs ist die Schneckenachse in drehbaren Exzenterbuchsen gelagert; erst hierdurch ist die notwendige hohe Einstellgenauigkeit des Einstrahlwinkels gegeben.

Mit einer 1 : 72 Übersetzung und 50facher Unterteilung des Einstellknopfes wird eine reproduzierbare Einstellgenauigkeit von  $0,1^{\circ}$  bzw.  $6'$  bei Direktablesung erreicht; die Verbesserung um eine Größenordnung - die mechanische Präzision ist dafür ausreichend - wird bei Verwendung eines Nonius erzielt.

Zur Kontrolle des Einstrahlwinkels der Elektronenkanone ist mit dem Feintrieb eine in  $10^{\circ}$ -Stufen unterteilte Skalenscheibe gekoppelt.

### 3.2. Der Kristallmanipulator

Die Variation des Einstrahlwinkels bei Beugungsuntersuchungen an Kristalloberflächen setzt präzise Objektbewegungen voraus.

Mit dem Kristallmanipulator, Bild 8,- eine Drehdurchführung in Verbindung mit einer Justiervorrichtung - ist neben genauen Kristalldrehungen auch eine Justierung der Drehachse im

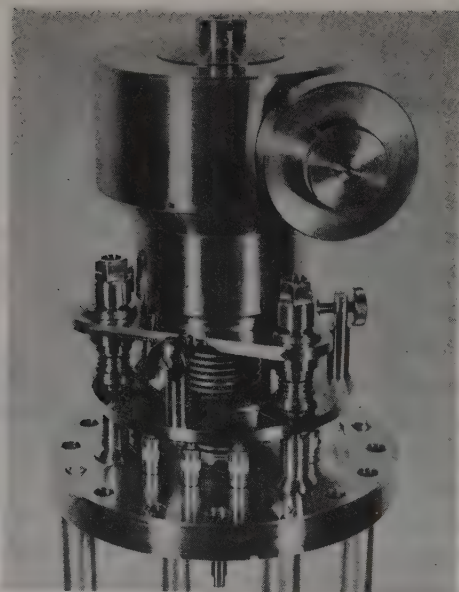


Bild 8: Kristallmanipulator

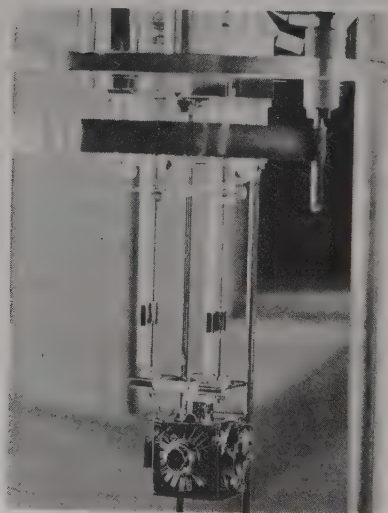


Bild 9: Kristallhalterung

Beugungszentrum möglich |14|.

Zur Justierung der Achse sind horizontale Verschiebungen in allen Richtungen um 3 mm aus der Mittellage, eine Vertikalverstellung um  $\pm 5$  mm mit einer Genauigkeit von 0,2 mm sowie eine Verkipfung mit maximaler Schrägstellung von  $5^\circ$  vorgesehen. Die größte Abweichung der Achse bei Drehung um  $360^\circ$  ergibt sich in der  $180^\circ$ -Stellung und ist mit weniger als 0,01 mm - auch für genaue Messungen - hinreichend klein.

Die Winkeleinstellungen können auf der Oberseite des Antriebskopfes in  $10^\circ$ -Stufen abgelesen werden; ein Feintrieb ermöglicht die Einstellung aller Zwischenwerte mit einer reproduzierbaren Genauigkeit von  $0,1^\circ$  bzw. 6' bei Direktablesung. Die technischen Einzelheiten des Aufbaus sind im Anhang 10.2 dargestellt.

Die Kristallhalterung, Bild 9, - ein Würfel aus Tantalblech von 15 mm Kantenlänge und vier offenen Seitenwänden - ist über eine Keramikisolation hochspannungsfest und justierbar mit der Manipulatorachse verbunden. Die einzelnen Kristalle sind auf Schiebern aus Molybdänblech befestigt, welche, in Halteklammern eingeschoben, die offenen Seitenflächen des Halters lichtdicht verschließen.

Mit dieser Anordnung können verschiedene kristallographische Oberflächen eines Kristalls in einem einzigen Versuch überprüft werden. Nur eine dieser Oberflächen liegt in der Drehachse und kann ohne Einschränkung im gesamten Winkelbereich - Einstrahlwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  - untersucht werden.

Die anderen Flächen bewegen sich auf Kreisen um die Drehachse und können im allgemeinen nur mit Glanzwinkeln zwischen  $30^{\circ}$  und  $50^{\circ}$  bzw.  $70^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  erfaßt werden.

Trotz dieser Einschränkungen reichen die Informationen aus, das Verhalten der einzelnen Flächen unter völlig gleichen Umgebungsbedingungen zu erkennen. Der Einfluß unterschiedlicher Restgaszusammensetzung, welcher bei getrennten Einzeluntersuchungen zu abweichenden Ergebnissen führen kann, ist hier ausgeschlossen. Im Innern der Kristallhalterung ist eine Heizwendel aus Tantal befestigt. Kristalltemperaturen bis  $1200^{\circ}\text{C}$  werden allein durch die Wärmestrahlung der Wendel erreicht; durch Beschuß der Innenwände des Halters mit Elektronen von 1 - 3 keV Energie - unter Ausnutzung der Elektronenemission aus der Wendel - werden Temperaturen bis zur oberen, hier nur durch die verwendeten Materialien eingeschränkten, Grenze von  $1800^{\circ}\text{C}$  erreicht.

Zur Temperaturmessung ist ein Pt-PtRh-Thermoelement in unmittelbarer Nähe der im Beugungszentrum befestigten Kristalloberfläche mit der Halterung verschweißt. Die Temperatur wird durch direkte Messung der Thermospannung mit einer Genauigkeit von ein Prozent bestimmt.

Die Verwendung von Tantal- bzw. Wolfram-Schiebern für die Halterung der einzelnen Kristalle ist ohne Einfluß auf die Untersuchungsergebnisse.

### 3.3 Ionenkanone

Elektrolytische Politur und anschließendes Tempern in Ultrahochvakuum reicht nur in wenigen Sonderfällen zur Reinigung von Metalloberflächen aus; LEED-Diagramme von solchen Flächen sind durch einen hohen Untergrund gestört. Adsorbierte Fremdatom-Schichten können im allgemeinen nur durch Beschuß der Metallkristalle mit niederenergetischen Edelgasionen entfernt

werden |15||16||17|. Die Beugungsdiagramme dieser "gereinigten" Oberflächen sind kontrastreich, doch deuten die beobachteten diffusen Reflexe auf oberflächliche Zerstörungen durch den Ionenbeschuß |18||19|. Tempern der Kristalle mit  $100 - 300^{\circ}\text{C}$  ergibt scharfe Reflexe bei nur geringer Untergrundhelligkeit; eine solche Oberfläche wird als "sauber" angenommen.

Die Anwendung dieses Reinigungs-Verfahrens erforderte die Entwicklung einer speziellen Ionenkanone, welche einen - in Intensität und Energie variablen - fokussierten Strahl nieder-energetischer Ionen liefert |16|. Die prinzipielle Anordnung der Elektroden, ihre Schaltung sowie die technische Ausführung der Kanone sind in Bild 10 und 11 dargestellt.

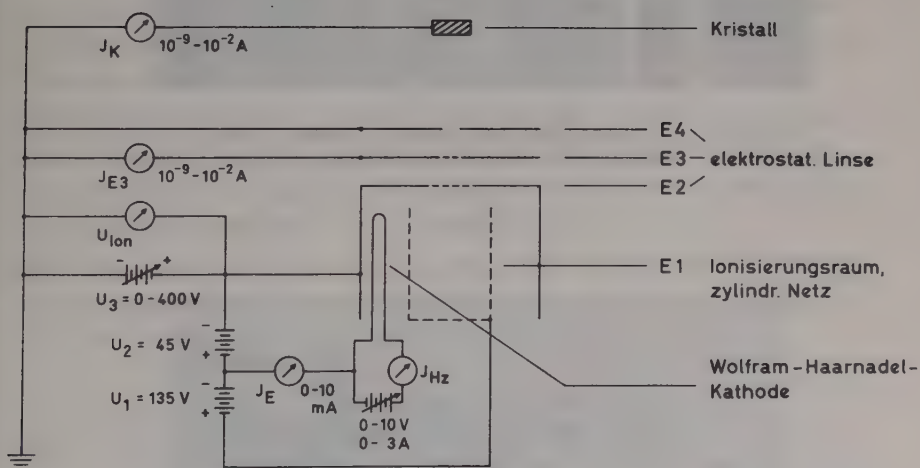


Bild 10: Schematische Darstellung der Ionenkanone mit Schaltung

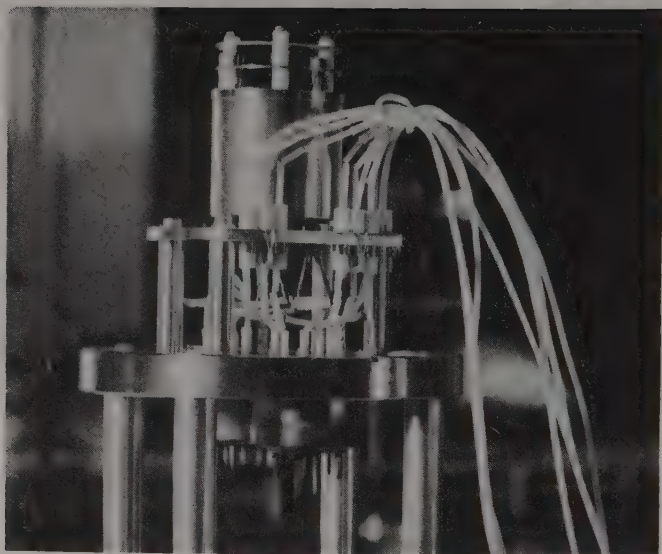


Bild 11: Ionenkanone mit Anschlußkabel für die bewegliche Elektronenkanone

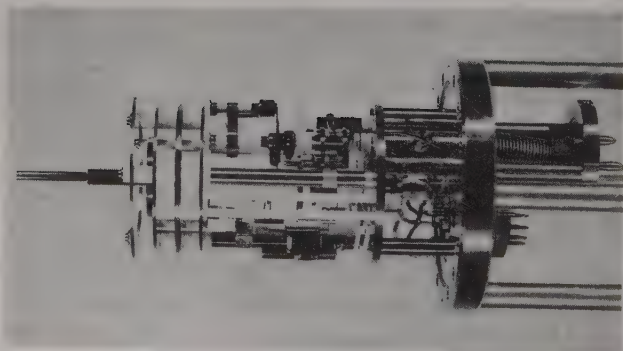


Bild 12: Aufdampf-Einheit

Von der Wolfram-Kathode emittierte Elektronen ionisieren- nach Durchlaufen des angelegten Beschleunigungspotentials - die im Innern des Netzzylinders vorhandenen Edelgasatome. Die Ionen werden durch die Elektrode E2 abgesaugt und mit dem Potential der Mittelelektrode E3 auf Endenergie beschleunigt. Mit der elektrostatischen Einzellinse wird der Strahl gebündelt, bevor er senkrecht auf die Kristalloberfläche trifft und dort Adsorptionsschichten ablöst.

Die Stromdichte des Ionenstrahls kann mit dem Emissionsstrom der Kathode sowie über den Partialdruck des eingelassenen Edelgases gesteuert werden. Stromdichten zwischen  $1 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  und  $10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  sind mit Argon Partialdrücken bis  $1 \cdot 10^{-4}$  Torr anwendbar; höhere Stromdichten - bis  $10 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$  - werden bei Einlaß von  $10^{-2}$  - 0,5 Torr Argon durch Zünden einer Gasentladung erreicht.

Die Messung des Ionenstroms auf den Kristall bzw. des Verluststroms auf die Mittelelektrode sichert die reproduzierbare Wiederholung spezieller Reinigungsbedingungen.

Die Ionenenergie kann zwischen 150 und 550 eV variiert werden; der Strahldurchmesser - Halbwertsbreite des Intensitätsmaximums - beträgt etwa 1 cm am Ort des Kristalls, d.h. in 15 cm Abstand von der Austrittsblende der Ionenkanone.

Weitere Einzelheiten - wie die Abhängigkeit des Ionenstroms vom Partialdruck, dem Emissionsstrom und den einzelnen Elektrodenpotentialen - sind im Anhang 10.3 dargestellt.

### 3.4 Bedampfungs-Einheit

Die definierte Bedeckung von Oberflächen mit Adsorptionsschichten - von Metallen bzw. anderen festen Substanzen - setzt eine geeignete Aufdampfeinrichtung voraus. Mit dem hierfür entwickelten Bedampfungszusatz - Bild 12 - können aus verschiedenen, durch Elektronenbeschuß geheizten Tiegeln nacheinander mehrere Substanzen verdampft werden.

Ein Strahlerzeugungssystem mit Wolfram-Spiralkathode und Wehneltzylinder liefert den notwendigen Elektronenstrom von 10 - 50 mA. Die Verdampfertiegel sind an der keramik-isolierten Achse einer Drehdurchführung befestigt und werden - als Anode mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 1 und 5 KV - in den Strahlengang geschwenkt. Einrastende Vierteldrehungen der Achse bringen jeweils einen Tiegel in Aufdampfstellung. Die Tiegeltemperatur -  $1800^{\circ}\text{C}$  sind mit den verwendeten Materialien erreichbar - wird mit einem am Tiegelboden angeschweißten Pt-PtRh-Thermoelement gemessen.

Ein Blendensystem vor dem Tiegel - zunächst ein Keramikrohr, dann drei Edelstahlplatten mit einem Kollimator - begrenzt den Atomstrahl auf einen Durchmesser von 4 mm am Ort der Kristalloberfläche; die Bedampfung von anderen Rezipiententeilen ist so ausgeschlossen. Mit dem von außen magnetisch betätigten Verschluß können genaue Aufdampfzeiten eingehalten werden.

Ohne eingeschwenkte Verdampfungstiegel ist das System eine Elektronenkanone für Energien bis zu 10 KeV. Die Platten des Blendensystems werden dann als elektrostatische Linse zur Strahlfokussierung verwendet.

### 3.5 Die Bildregistrierung

Zur fotografischen Registrierung der Beugungsdiagramme ist die Aufnahmekamera mit einem elektronischen Zeitgeber verbunden. Der Belichtungsvorgang kann für Einzelaufnahmen von Hand ausgelöst werden und wird nach Ablauf der vorgegebenen Belichtungszeit automatisch gestoppt.

Die vollautomatische Registrierung von Aufnahmeserien ist in Verbindung mit einer motorgetriebenen Serienkamera für 60 Aufnahmen möglich. Hierzu wird der Belichtungsvorgang mit zwischen-

geschalteten Pausen wählbarer Dauer wiederholt. In den Belichtungspausen wird die Energie der Primärelektronen jeweils um einen vorgegebenen Betrag - im allgemeinen 2,5 bzw. 5 eV - vom Zeitgeber weitergeschaltet und die Kamera erneut zur Aufnahme vorbereitet.

Die Belichtungszeiten für LEED-Diagramme betragen - abhängig von der erforderlichen Filmschwärzung - zwischen 20 und 180 s bei Filmen von 27 Din Empfindlichkeit <sup>+)</sup> ; die Zeiten werden mit 0,5 % Genauigkeit reproduziert.

#### 4. Testversuche zur Überprüfung der LEED-Anlage

Der Aufbau dieses UHV-Pumpstandes unterscheidet sich in der Vor- bzw. Hochvakuumstufe von kommerziellen LEED-Anlagen, welche im allgemeinen allein mit Sorptions-, Ionenzerstäuber- und Titanverdampferpumpen ausgerüstet sind.

Die Verwendung eines Hochvakuumumpstandes in der Vorstufe bietet jedoch folgende wesentlichen Vorteile:

1. Der Vor- und Hochvakuumteil stehen ständig unter einem Vakuum von mindestens  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr. Der hierzu notwendige technische Aufwand ist gering.
2. Rezipient und IZ-Pumpe können unter gutem Hochvakuum - wenigstens  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr - ausgeheizt werden; die IZ-Pumpe ist dabei stillgelegt und wird so gründlich entgast.
3. Nach Einlaß von Edelgasen in den Rezipienten - z.B. zur Reinigung von Oberflächen durch Ionenbeschuß bis zu

---

<sup>+)</sup>  Objektivblende 1 : 2.8

0,5 Torr - kann innerhalb weniger Minuten der Druck auf kleiner  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr erniedrigt werden. Lange Pumpzeiten, bedingt durch die schlechten Saugleistungen von IZ-Pumpen für Edelgase, entfallen.

Um apparative Einflüsse zu erkennen, war jedoch eine sorgfältige Überprüfung der Beugungsanlage notwendig.

#### 4.1 Endvakuum

Zunächst wurde der Druckverlauf in den einzelnen Stadien des Abpumpens untersucht und das Grenzvakuum der UHV-Stufe ermittelt. In Bild 13 ist ein typisches Druck-Zeit-Diagramm dargestellt.

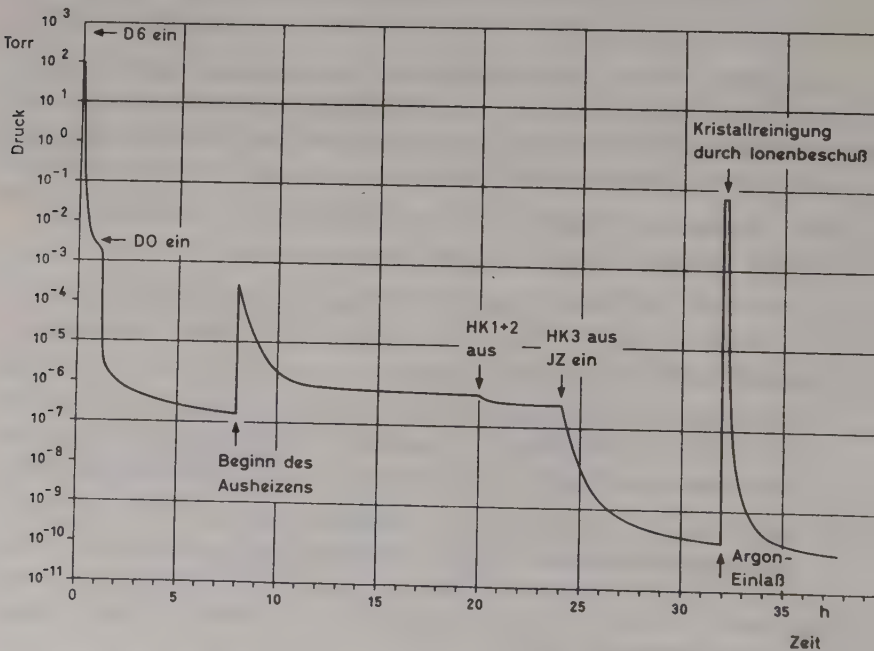


Bild 13: Typische Druck-Zeit-Kurve der UHV-Anlage

Acht Stunden nach Versuchsbeginn ist ein Druck von  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr erreicht, und die Ausheizphase wird begonnen. Nach einer anfänglichen Verschlechterung auf  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr durch erhöhte Gasdesorption sinkt der Druck während der 16 h Ausheiz-Dauer wieder unter  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr. Mit der IZ-Pumpe ist 8 h später - 32 h nach Versuchsbeginn - ein UHV-Druck von  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr erreicht, der innerhalb weiterer 12 h - sofern keine Experimente durchgeführt werden - bis zum Enddruck von  $5 \cdot 10^{-11}$  Torr absinkt. Nach Reinigung der Kristalloberflächen durch Beschuß mit Argon-Ionen und erneutem Abpumpen auf Ultrahochvakuum kann mit den Beugungsuntersuchungen begonnen werden. Das Arbeitsvakuum - bei Betrieb der Elektronenkanone und der Kristallheizung - liegt im allgemeinen bei  $1 - 5 \cdot 10^{-10}$  Torr.

#### 4.2 Restgas-Analysen

Mit einem magnetischen Massenspektrometer <sup>+)</sup>  wurde die Partialdruck-Zusammensetzung im Rezipienten während der verschiedenen Stadien eines LEED-Experiments analysiert. Der kleinste noch nachweisbare Partialdruck beträgt  $1 \cdot 10^{-12}$  Torr für Gasanteile der Massen  $M = 1 - 250$  |20| |21| |22|.

In den folgenden Restgasspektren entspricht einem Ionenstrom von  $100 \times 10^{-14}$  A ein Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  Torr.

Wird der Rezipient allein mit der Diffusionspumpe auf  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr evakuiert, - Ionenzerstäuberpumpe abgeschaltet und ohne Zeolith - bzw. Kühlfalle für flüssigen Stickstoff - enthält die Restgaszusammensetzung - neben einigen ständig vorhandenen Massen, Bild 14 a-h - wesentliche Anteile an Kohlenwasserstoffen s. Bild 14a. Nach Einschalten der IZ-Pumpe - jedoch weiterhin ohne Kühlfalle - werden die Kohlenwasserstoff-Anteile teilweise

---

<sup>+)</sup>  "Omegatron" = Resonanzspektrometer nach dem Zyklotronprinzip

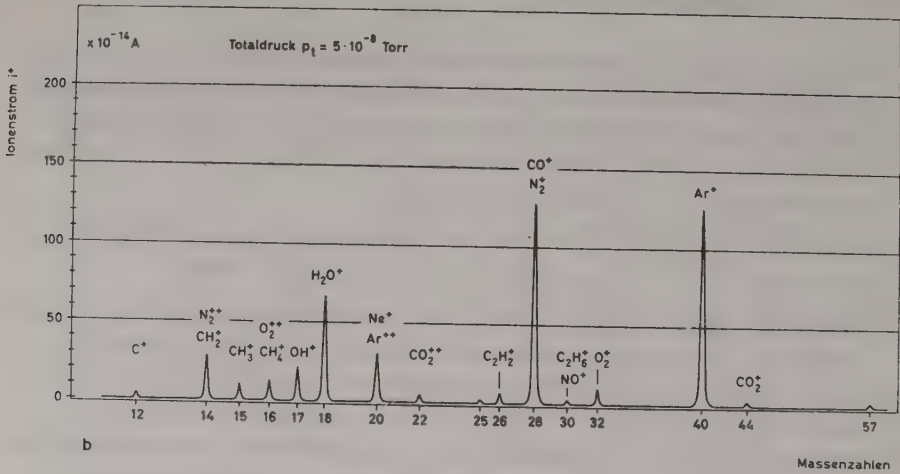
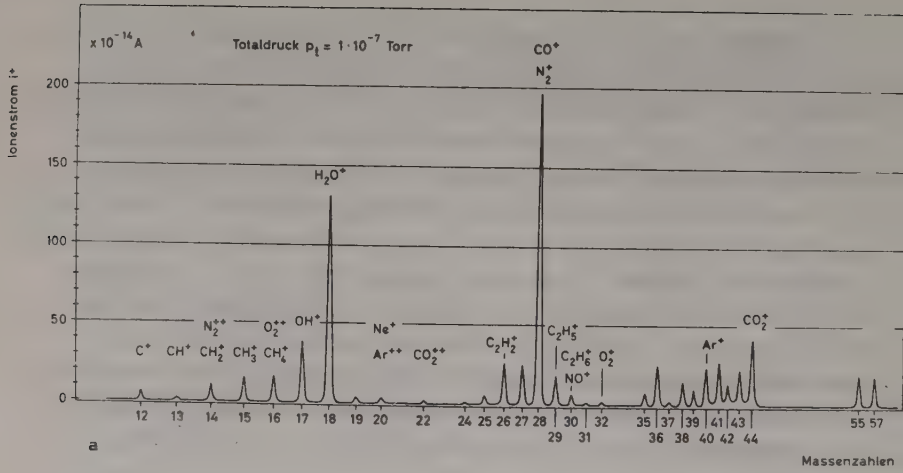


Bild 14 a, b: Restgasanalysen

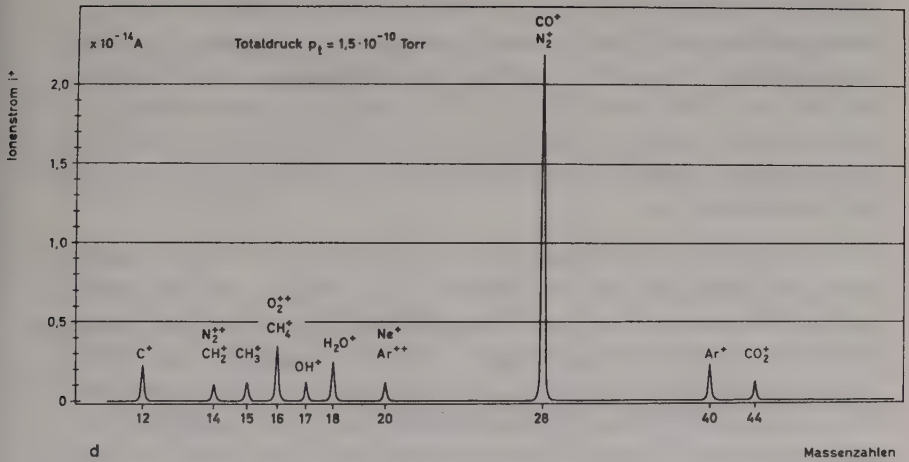
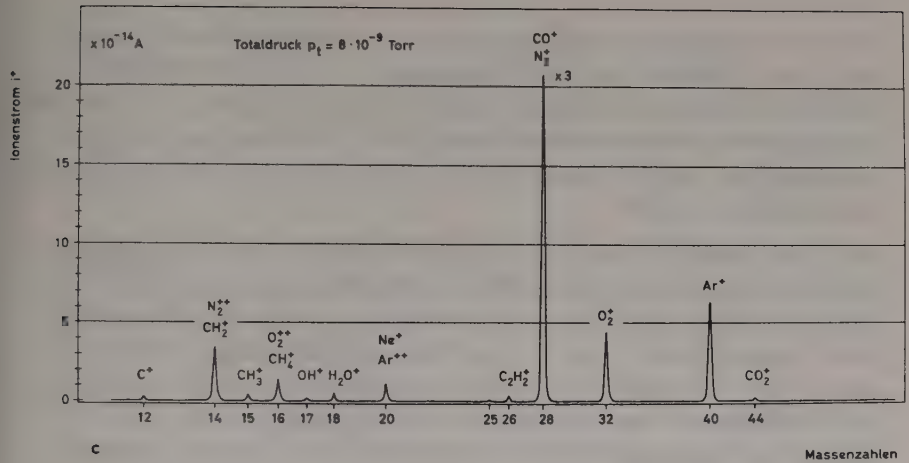


Bild 14 c, d : Restgasanalysen

unter die Nachweisgrenze erniedrigt. Beim Start einer IZ-Pumpe wird das - während früherer Pumpzyklen - in die Oberflächen des Titan-Getters eingebaute Argon teilweise wieder freigesetzt. Dieser erhöhte Argon-Partialdruck wird - infolge der geringen Saugleistung von Getterpumpen für Edelgase - nur langsam wieder abgepumpt, Bild 14b.

Durch den zusätzlichen Betrieb einer Zeolith- und einer Kühlfalle für flüssigen Stickstoff in den Ansaugleitungen zum Rezipienten, werden die noch vorhandenen Kohlenwasserstoff-Anteile sowie der OH- und der  $H_2O$ -Partialdruck weiter verringert - Bild 14c. Nach der Ausheizphase sind die hauptsächlichsten Komponenten des Restgases noch CO und Ar - Bild 14d; während der Aufnahme dieses Spektrums wurde außer der Omega-tron-Kathode keine weitere Messröhre betrieben.

Der CO-Anteil ist im wesentlichen auf eine Reaktion von Kohlenstoff und Sauerstoff an bzw. in den zur Messung notwendigen Wolfram-Glühkathoden zurückzuführen. Diese Annahme wird gestützt durch den Anstieg des CO-Maximums beim Zuschalten weiterer Wolframheizer z.B. für die Totaldruckmessung mit einer Bayard-Alpert-Röhre und zur Kristallheizung - Bild 14e. Gleichzeitig nehmen in diesem Fall die Anteile von Kohlenstoff und Sauerstoff ab.

Das Vorhandensein der Masse 18 -  $H_2O$  - Bild 14 d und e, auch nach dem Ausheizen des Rezipienten bis  $200^{\circ}C$  - der üblichen Ausheiztemperatur für Metallapparaturen - kann mit den gläsernen Zusatzteilen erklärt werden: Wasser desorbiert erst bei Ausheiztemperaturen von  $450^{\circ}C$  vollständig von den Glaswänden. Die geringe Erwärmung des Glaskolbens bei Betrieb der B.A.R. führt bereits zu einer erhöhten Desorption und damit zu einem Anstieg des Wasser-Partialdrucks. Bild 14e.

Nach dem Ausheizen liegen jedoch - außer CO - die Anteile aller anderen Gase unter einem Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-11}$  Torr.

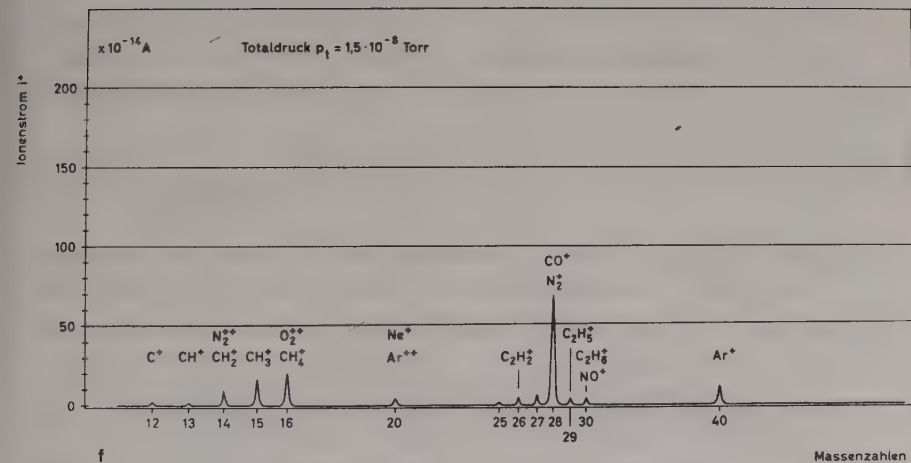
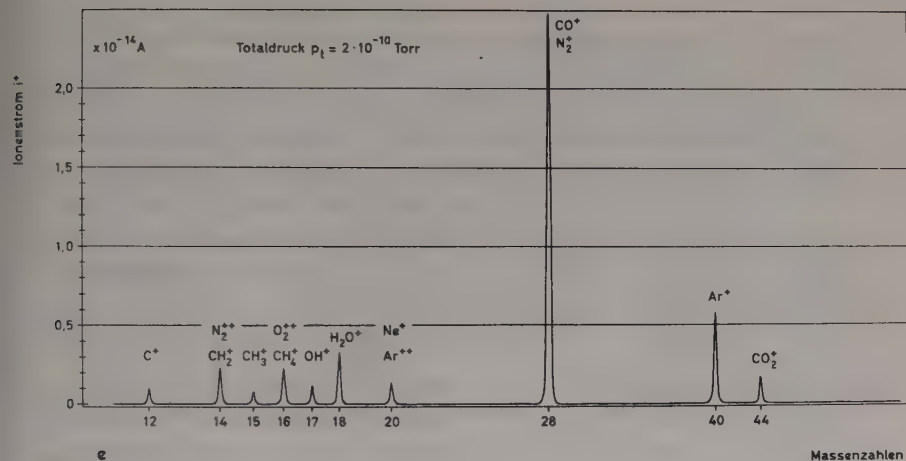


Bild 14 e, f : Restgasanalysen

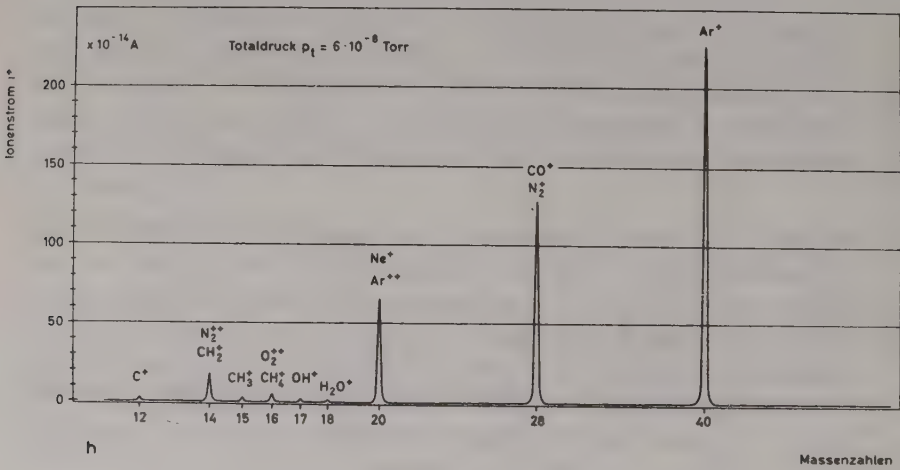
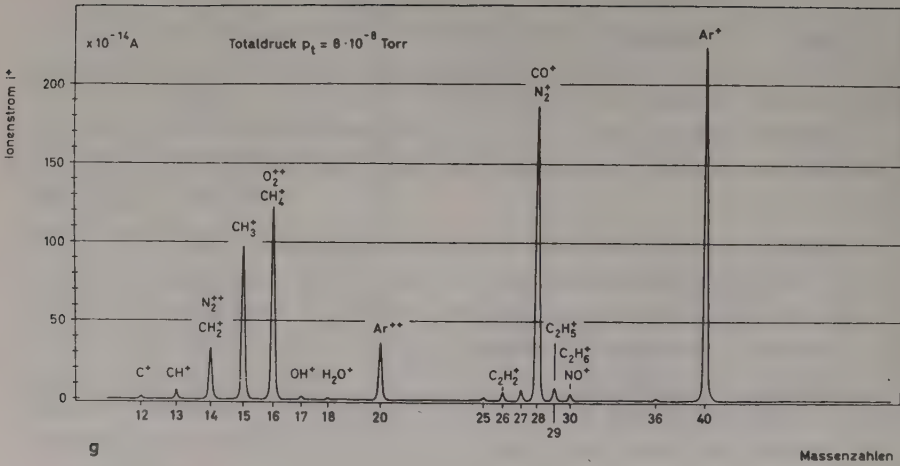


Bild 14 g, h : Restgasanalysen

Zur Überprüfung der aus den Titan-Getterschichten der Pumpe rückströmenden Gase wurde die IZ-Pumpe abgeschaltet und das Restgasspektrum unmittelbar nach Ausschalten - Bild 14f - und eine Stunde später - Bild 14g - aufgenommen. Neben dem zu erwartenden Anstieg der permanent vorhandenen Gase treten nun wieder Kohlenwasserstoffe mit Partialdrücken von  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr auf. Diese Erscheinung ist charakteristisch für Ionenzerstäuberpumpen [23] und wird auch in Pumpständen beobachtet, welche - ohne Vor- und Öldiffusionspumpen - allein mit Adsorptionspumpen betrieben werden.

Das Restgasspektrum des Gaseinlaßteils wurde während der Zugabe von Argon in den Rezipienten bis zu einer Totaldruckanzeige von  $6 \cdot 10^{-8}$  Torr aufgezeichnet - Bild 14h. Außer eines kleinen gleichbleibenden Anteils - Partialdrücke um  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr oder darunter - der ständig vorhandenen Gase und des Partialdrucks von CO wird nur ein Druckanstieg des ein- und zweifach ionisierten Argons beobachtet. Die "Verunreinigung" des eingelassenen Argons durch Restgase aus dem Gaseinlaßsystem ist somit bedeutungslos.

#### 4.3. Beugungsversuche

Die Verwendbarkeit des Pumpstandes und der Beugungsanordnungen für LEED-Experimente wurde mit Untersuchungen an zwei verschiedenartigen Kristalloberflächen überprüft: an einer speziell präparierten 100-Fläche eines Nickeleinkristalls und an 100-Spaltflächen des nichtleitenden Lithiumfluorids.

An der Nickeloberfläche wurde die Ionenkanone - Reinigung der Oberfläche durch Ionenbeschuß - und das Gaseinlaßsystem - definierte Anlagerung von Fremdatomen durch dosierte Gaszugabe - erprobt. Mit den Spaltflächen von LiF wurde die Beugungsanordnung getestet, d.h. einerseits wurden die speziellen

Beugungsbedingungen gesucht, bei denen die Wirkung des Elektronenstrahls auf die Oberflächen minimal ist, zum anderen wurde die "Lichtstärke" der Nachweiseinheit auf die Erkennbarkeit auch geringer Intensitätsunterschiede, wie sie z.B. bei Untergrundstrukturierungen vorliegen, geprüft.

#### 4.31 Die Nickel 100-Oberfläche

Von einem Nickel-Einkristall der Reinheit 99,99 % wurde - nach röntgenographischer Orientierung der 100-Fläche - mit einer Diamantsäge eine Scheibe von 3 mm Dicke abgesägt. Einem mechanischen Schliff mit nach und nach feinerem Schleifmittel folgte eine elektrolytische Politur in einer Lösung aus 1 Teil  $H_2SO_4$  mit 1 Teil  $H_2O$ , welche bis zur restlosen Entfernung aller zerstörten Schichten fortgesetzt wurde.

Eine Temperung dieses frisch präparierten Nickel-Kristalls bei  $1200^{\circ}C$  im UHV genügte nicht zur Reinigung der Oberfläche; nach der Heizung wurden Überstrukturereflexe beobachtet, die möglicherweise auf angelagerten Kohlenstoff bzw. Kohlenmonoxid zurückzuführen sind |24||25||26||27|.

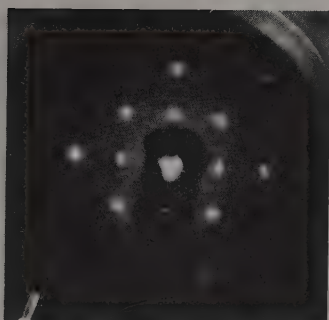
Zur Verminderung des CO-Anteils - der wesentlichsten Komponente in der Restgaszusammensetzung im UHV - wurden während der Sauerstoff-Zugabe die Heizungen der Wolfram-Kathoden in den Druckmess-Systemen ausgeschaltet.

Mehrständiger Beschuß mit Argonionen von 200 eV Energie - Ionenstromdichte  $10^{-5} A cm^{-2}$  - bei gleichzeitiger oder nachfolgender Temperung mit  $300 - 500^{\circ}C$  ergibt das Diagramm einer reinen Oberfläche - Bild 15a -, in dem nur die Reflexe des Grundgitters beobachtet werden.

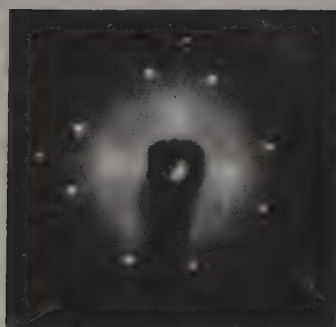
Bei einem Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  Torr Sauerstoff erscheinen erste strichförmig diffuse Überstrukturen von geringer Intensität in den Lagen  $(\frac{h}{2}, \frac{k}{2})$ .



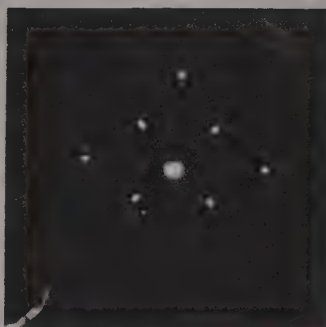
a : 105 eV



b : 100 eV



c : 285 eV



d : 100 eV

Bild 15: Beugungsdiagramme der 100-Nickel-Fläche

Erhöhte Sauerstoffeinwirkung - zwei Stunden bei  $5 \cdot 10^{-9}$  Torr, d.h. etwa  $4 \cdot 10^{-5}$  Torr s - ergibt ein Beugungsdiagramm mit Überstruktur-Reflexen in den Lagen  $(\frac{h}{2}, \frac{k}{2})$  - Bild 15b und c -, d.h. es resultiert die Ni(100)p(2 x 2) Struktur mit einer - gegenüber dem Grundgitter - verdoppelten Gitterperiode in den [10]- und [01]- Richtungen  $|24||27|$ .

Bei weiterer Sauerstoffzugabe bis etwa  $10 \cdot 10^{-5}$  Torr s nimmt

die Intensität der Reflexe in den Lagen  $(h + \frac{1}{2}, k)$  und  $(h, k + \frac{1}{2})$  nach und nach ab, bis allein die Reflexe der Indizierung  $(h + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2})$  beobachtet werden - Bild 15d -, d.h. die Gitterabstände in den Richtungen  $[10]$  und  $[01]$  entsprechen denen des Grundgitters, während in der  $[11]$ -Richtung eine Verdopplung der Periode vorliegt. Dieses Diagramm ist charakteristisch für die  $\text{Ni}(100)c(2 \times 2)$  Struktur.  
|24||27|

Eine solche Sauerstoffbedeckung konnte durch Tempern des Kristalls bei  $680^\circ\text{C}$  in die  $\text{Ni}(100)p(2 \times 2)$ -Struktur umgewandelt werden, welche anfänglich durch weitere Heizung des Kristalls bis  $750^\circ\text{C}$  zum Reflexbild des Grundgitters erniedrigt werden konnte. Nach mehreren solchen Heizphasen war jedoch die  $p(2 \times 2)$ -Struktur die niedrigste durch Tempern erreichbare Überstruktur. Diese Erscheinung ist mit einer Diffusion des Sauerstoffs in den Nickel-Kristall bis zur Löslichkeitsgrenze erklärt worden |27||28|.

Nach A.U. Mac Rae |27| und L.H. Germer et al |28| kann der gelöste Sauerstoff durch Heizen des Kristalls bei  $200^\circ - 1000^\circ\text{C}$  in einer Wasserstoff-Atmosphäre aus dem Kristallinnern entfernt werden; danach kann adsorbierter Sauerstoff erneut bis zur Sättigungsgrenze in den Kristall diffundieren. Versuche dieser Art wurden hier jedoch nicht durchgeführt.

Aus den Lagen der Reflexe im Beugungsbild wird die Gitterkonstante  $a_0$  in der Nickeloberfläche mit  $3,5 \text{ \AA}$  (genauer Wert aus Röntgendaten  $3,52 \text{ \AA}$ ) errechnet, d.h. die Atomanordnung in der Oberfläche stimmt mit dem Kristallinnern überein.

#### 4.32 Die 100-Fläche von Lithiumfluorid

Eine Lithiumfluorid 100-Oberfläche ist einfach und in ausreichender Güte durch Spalten herzustellen; sie besitzt eine einfache Struktur und ist weitgehend inert, d.h. unempfindlich gegen Überstrukturbildung durch geordnete Adsorptionsschichten

aus Fremdatomen.

Die Oberflächen der Alkalihalogenide dissoziieren beim Beschuß mit langsamen Elektronen; die obersten Schichten des Kristalls werden vom auftreffenden Primärstrahl zerstört, und das Beugungsdiagramm ist nach kurzer Zeit nur noch schlecht erkennbar |29||30||31|.

Bei geeigneten Versuchsbedingungen - Strahlstrom kleiner  $1 \mu\text{A}$ , Kristalltemperatur möglichst niedrig, keinesfalls höher als  $100^\circ\text{C}$ , Elektronenenergien nicht größer als  $250 \text{ eV}$  - werden jedoch ausreichend lange Experimentierzeiten erreicht. Die untersuchten LiF-Oberflächen zeigten bis 25 h - die längste Gesamtzeit der Beugung an einer einzelnen Fläche - keine merkliche Verschlechterung des Beugungsbildes.

Für die Untersuchung wurde von einem aus der Schmelze gezogenen LiF-Kristall an Luft eine Platte von  $8 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$  abgespalten und sofort im Rezipienten montiert.

Die ersten Beugungsbilder waren bereits im Hochvakuum von  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr sichtbar, zeigten jedoch verbreiterte Reflexe bei hoher Untergrundintensität, d.h. inkohärente Streuung an regellos adsorbierten Gasatomen.

Nach Ausheizen und Abpumpen auf  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr wurden gute Beugungsdiagramme bei relativ niedrigem Untergrund über einen Energiebereich von 50 - 250 eV beobachtet. Bild 16a und b.

Eine Aufladung der Oberfläche trat nur bei Energien unterhalb 50 eV auf und konnte durch eine Kristalltemperatur von etwa  $100^\circ\text{C}$  vermieden werden.

Die Beugungsdiagramme enthalten nur Reflexe der LiF 100-Oberfläche; aus den entsprechenden Reflexabständen folgt die Einheitsmasche des LiF mit  $a_0 \approx 4,0 \text{ \AA}$  (genauer Wert aus Röntgen-daten  $a_0 = 4,02 \text{ \AA}$ ).

Während das Beugungsdiagramm der Nickel-Oberfläche für Elektronen bis 300 eV Energie keinerlei Strukturierung des Unter-

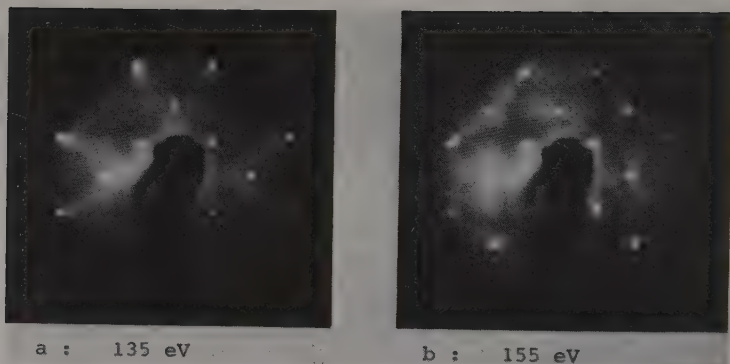


Bild 16: Beugungsdiagramme der 100-Lithiumfluorid-  
Fläche

grundes zeigte, sind bei Lithiumfluorid im Energiebereich von 150 - 250 eV streifenförmige Linien sichtbar . Bild 16b.

In Analogie zur Beugung schneller Elektronen können diese Streifen als "Kikuchi-Linien" gedeutet werden, d.h. eine "inelastische" Streuung der Elektronen mit minimalem Energieverlust, gefolgt von einer Braggschen Reflexion an einzelnen Netzebenen des LiF.

Die Energieverluste können nur kleiner, höchstens gleich der Energieauflösung des Netzsystems sein, d.h.  $\leq 3$  eV; der inelastische Prozeß ist damit möglicherweise eine Streuung der Elektronen an Phononen.

Die berechneten Lagen der "Kikuchi-Linien" für einzelne Netzebenen, z.B. 220, 111, stimmen mit den beobachteten Linien überein [32] [33].

Aus der Beobachtung von "Kikuchi-Linien" kann auf einen hohen Grad an Perfektion im Kristall geschlossen werden - eine Information, die aus den Beugungsreflexen nicht unmittelbar folgt- sowie auf das Vorhandensein von Mehrfachstreuungsprozessen.

## II. LEED-Untersuchungen an Goldoberflächen

Das besondere Interesse gilt bislang der Entstehung von Überstrukturen auf reinen Kristalloberflächen, - teils gezielt durch dosierte Zugabe spezieller Gase gebildet, teils aber auch nach Kristalltemperungen beobachtet und entweder durch eine echte Phasenumwandlung oder durch Adsorption von unbekannten Fremdatomen entstanden - einer Interpretation der zugehörigen LEED-Diagramme und der Frage nach dem Adsorptionsmechanismus. Informationen über die Atomanordnung und die Bindungsverhältnisse in der Oberfläche - chemische Bindung bzw. Physisorption - liefert nur eine Strukturanalyse.

Mit konventionellen LEED-Rückstrahl-Systemen können die erforderlichen Strukturdaten nur unvollständig bestimmt werden; Strukturdiskussionen wurden zwar dennoch mehrfach versucht, führten bisher aber zu keinen befriedigenden Lösungen. Mit den erweiterten experimentellen Möglichkeiten des LEED-Diffraktometers können alle notwendigen Daten ermittelt werden; hieraus lassen sich dann Ansätze für eine quantitative Lösung von bislang ungeklärten Problemen der Oberflächen-Strukturanalyse ableiten.

Vorerst sind jedoch nur LEED-Untersuchungen einfacher Grundstrukturen sinnvoll; komplizierte Überstrukturen und deren Intensitätskurven sind - beim derzeitigen Stand der theoretischen Kenntnisse - nicht zu interpretieren.

Die vorliegenden LEED-Experimente wurden an 111-, 100- und 110-Oberflächen von Gold-Einkristallen durchgeführt.

Für die Auswahl von Gold waren folgende Überlegungen entscheidend:

Bislang wurden nur wenige LEED-Untersuchungen von Goldoberflächen publiziert; die strukturellen Eigenschaften dieser Oberflächen sind daher noch weitgehend unbekannt. Gold-Einkristalle höchster

Reinheit können ohne Schwierigkeiten gezüchtet werden. Eine Verunreinigung der Oberflächen und die Bildung von Adsorptionsstrukturen durch Diffusion von Fremdatomen aus dem Kristallinnern war daher nur in geringem Maße zu erwarten. Ebenso ist eine chemische Reaktion der inerten Goldflächen mit den Restgasen innerhalb der Beugungskammer unwahrscheinlich.

Nach Temperungsversuchen wurden dennoch Überstrukturen auf allen Oberflächen beobachtet. Exakte Intensitätsmessungen von LEED-Interferenzen waren daher erst nach zusätzlichen Untersuchungen zur eindeutigen Bestimmung des thermischen Stabilitätsbereichs der Grundstrukturen möglich.

Messungen der Intensität von Gold-Reflexen sind für einen Vergleich mit den vorliegenden theoretischen bzw. experimentellen Streukurven niederenergetischer Elektronen an freien Quecksilber-Atomen besonders geeignet, da beide Atomarten ( $\text{Au} : Z = 79$   $\text{Hg} : Z = 80$ ) einen ähnlichen Schalenaufbau besitzen.

Der Einfluß des atomaren Streufaktors auf die Reflex-Intensität ist deutlich erkennbar; über die dreidimensionale Darstellung der Intensitätsverteilung  $I(\theta, E_p)$  für einzelne Reflexe können möglicherweise quantitative Werte für den Atomformfaktor ermittelt werden.

Mit speziellen Präparations- und Reinigungsmethoden - Schnitt der orientierten Einkristalle durch Funkenerosion, Elektropolitur der Oberflächen zur Entfernung von Schneidzerstörungen, Ionenbeschuß der fertigen Flächen zur Reinigung von adsorbierten Fremdatomen und anschließendes Tempern, um Beschußschäden auszuheilen - konnten weitgehend ebene und ungestörte Oberflächen hergestellt werden.

Die LEED-Untersuchungen der Grund- bzw. Überstrukturen sind jeweils am Anfang der Kapitel über die einzelnen Oberflächen dargestellt.

Für die 111-Gold-Oberfläche wird ein qualitativer Vergleich von

Reflexintensitäten aus Beugungsaufnahmen mit den Intensitätskurven der Streuexperimente langsamer Elektronen an freien Quecksilber-Atomen durchgeführt. Bereits hier wird der Einfluß des atomaren Streufaktors erkennbar.

Quantitative Intensitätsmessungen an der 100-Gold-Oberfläche in Abhängigkeit von der Einfallrichtung und der Primärenergie der Elektronen bestätigen diese Beobachtung.

Eine ausführliche Untersuchung des Fehlordnungs-Verhaltens der 110-Gold-Oberfläche beweist die Brauchbarkeit einer modifizierten kinematischen Theorie für die Interpretation von LEED-Intensitäten und die Lösung spezieller Oberflächen-Strukturen.

## 5. Präparation und Reinigung der Goldoberflächen

Die geringe Eindringtiefe niederenergetischer Elektronen erfordert eine sorgfältige Präparation der Kristalloberflächen. Adsorptionsschichten von Fremdatomen auf der Oberfläche sowie durch die Präparation verursachte Schäden des Oberflächen-gitters beeinflussen in hohem Maße die Intensitätsverteilung der gebeugten Elektronen. Zerstörungsfreie Präparations- und Reinigungsmethoden sind daher von wesentlicher Bedeutung, insbesondere, wenn außer Übersichtsaufnahmen von LEED-Diagrammen - zur Kontrolle des Oberflächenzustandes bzw. der Anlagerung von Adsorptionsschichten oder zur Ermittlung der Elementarzelle von Überstrukturen - quantitative Messungen - z.B. der echten Fehlordnung des Kristalls durch Analyse von Reflexprofilen oder von Reflexintensitäten für eine Strukturanalyse - durchgeführt werden sollen.

Im Vergleich zu Ionenkristallen - saubere und perfekte Ober-

flächen lassen sich leicht durch Spalten im UHV herstellen - ist die Präparation von Metall-Oberflächen langwierig und mit einem höheren technischen Aufwand verbunden. Sicherheit über die Verwendbarkeit dieser Oberflächen ergibt zudem erst das LEED-Experiment. Da eine beträchtliche Vorbereitungszeit erforderlich ist, bevor Beugungsversuche durchgeführt werden können, sind einfache Kriterien notwendig, welche bereits außerhalb des Rezipienten eine einigermaßen zuverlässige Beurteilung der Oberfläche auf ihre Eignung für LEED-Untersuchungen zulassen.

Diese Informationen können - wie sich aus der folgenden Präparation ergibt - mit ausreichender Zuverlässigkeit röntgenographischen Laue-Rückstrahlaufnahmen sowie optischen Aufnahmen der Oberfläche im Auflichtmikroskop entnommen werden.<sup>+)</sup>

Geeignete Präparationsmethoden für saubere, ungestörte Goldoberflächen waren zunächst unbekannt; erst die Überprüfung verschiedener kristallographischer Verfahren ergab die günstigsten Bedingungen.

Grundsätzlich sind mehrere spezielle Präparationsschritte erforderlich:

1. Außerhalb der Beugungskammer wird der Kristall zunächst sorgfältig orientiert, dann zur Freilegung der kristallographischen Fläche geschnitten und schließlich zur Entfernung von Oberflächenzerstörungen chemisch und elektrolytisch geätzt bzw. poliert. Abschließend wird die Oberfläche röntgenographisch und im Auflichtmikroskop überprüft.
2. Die weitere Behandlung erfolgt im UHV-Rezipienten bei niedrigem Edelgasdruck bzw. unter Ultrahochvakuum. Durch den Beschuß mit niederenergetischen Ionen wird die Oberfläche von Adsorptionsschichten und partiellen Verunreinigungen gesäubert.

---

<sup>+)</sup>  In gleicher Weise wurden - neben den hier beschriebenen Gold-Flächen-Nickel-, Silber-, Kupfer- und Wolfram-Oberflächen kontrolliert; in allen Fällen ergaben spiegelnde Flächen mit guten Laue-Diagrammen auch einwandfreie LEED-Bilder.

Zur Beseitigung der unvermeidbaren Beschußschäden wird der Kristall anschließend im UHV getempert.

### 5.1 Präparation von Oberflächen spezieller kristallographischer Orientierung

Für die Beugungsexperimente wurden insgesamt sieben Gold-Oberflächen - je drei (100) und (110) sowie eine (111)-Fläche - vorbereitet.

Zur Herstellung der einzelnen Oberflächen wurden zwei nach dem Bridgeman-Verfahren gezüchtete Einkristalle aus hochreinem Gold - Reinheit 6 N - verwendet; die Verunreinigungen bestanden hauptsächlich aus Silber in einer Konzentration von 0,5 ppm, sowie je 0,1 ppm Kupfer, Magnesium und Silizium <sup>+)</sup> .

Beide Kristalle - ~ 6 mm Ø, 25 mm lang, Orientierung der Richtungen [100] bzw. [111] nahezu parallel zur Zylinderachse - wurden mit Kunstharz in Aluminiumhülsen eingekittet, dann auf Goniometerköpfen befestigt und röntgenographisch mit Laue-Rückstrahlaufnahmen sorgfältig orientiert. Der Röntgenstrahl und die Achse des Goniometerkopfes bildeten eine Linie; die Normalen auf die Flächen (100), (110) und (111) wurden mit Abweichungen von  $\leq 0,5$  Grad parallel zu dieser Achse justiert. Trennschnitte senkrecht zu den Normalen ergaben dann mit hinreichender Genauigkeit Oberflächen der gesuchten Orientierung.

Zum Schneiden der Kristalle wurde, neben konventioneller Schneidtechnik mit einer diamantbesetzten Trennscheibe, hauptsächlich Funkenerosion angewendet.

Die Diamantsäge wurde nur einmal zur Herstellung der ersten (110)-Oberfläche benutzt; dabei wurden notwendige Vorsichtsmaßnahmen, wie Einkitten des gesamten Kristalls mit Kunstharz

---

<sup>+)</sup>  Angaben des Herstellers der Kristalle: Metals Research Ltd., England

in einer geschlossenen Metallhülse und Sägen unter Wasser, beachtet, um eine Schädigung des Kristalls durch übermäßige mechanische und thermische Beanspruchung zu vermeiden.

Die Funkenerosion wurde bei der Abtrennung der übrigen sechs, jeweils 4 mm starken Kristallscheiben angewendet; entscheidende Vorteile dieses Verfahrens sind: direkte Übernahme des zur Orientierung benutzten Goniometerkopfes von der Laue-Kamera auf die Sägevorrichtung ohne Beeinträchtigung der Justierung, keine mechanische und nur geringe thermische Belastung des gesamten Kristalls beim Schneiden, nur geringfügige Zerstörungen des Oberflächengitters, weitgehend ebene Flächen, nur kleine Schneidriefen.

Der mechanische Schnitt hatte die völlige Zerstörung einer dicken Oberflächenschicht des Goldkristalls zur Folge; im Laue-Diagramm der Schnittfläche waren nur Pulverringe erkennbar.

Dieser zerstörte Bereich konnte durch mechanisches Schleifen und Polieren - beginnend mit Schleifpulver einer Korngröße von  $10\text{ }\mu\text{m}$  bis zu Polierrot der Körnung  $0,25\text{ }\mu\text{m}$  - weder entfernt, noch soweit reduziert werden, daß im Laue-Diagramm neben Pulverringen auch Einkristallreflexe sichtbar wurden.

Chemisches Ätzen mit Königswasser ergab nur unbrauchbare, aufgeraute Flächen voller Ätzgruben; erst durch elektrolytisches Ätzen in  $5\text{ n} - \text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Gleichspannung von  $10\text{ V}$  und einer Stromdichte von  $20\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  gelang die allmähliche Abtragung der Säge- und Schleifzerstörungen.

Nach einer Ätzdauer von 5 Minuten war die Zerstörungsschicht soweit reduziert, daß im Laue-Bild eine Auflösung der Pulverringe - Bild 17a - erkennbar wurde; nach 15 Minuten erschienen die ersten noch diffusen Einkristall-Reflexe - Bild 17b.

Bis zum Auftreten scharfer Reflexe mußte 1 Stunde geätzt und die Kristalloberfläche um insgesamt  $0,5\text{ mm}$  abgetragen werden. Danach waren im optischen Bild der Oberfläche noch immer ver-

einzelte Kratzer sichtbar - Bild 17c.

Die ursprüngliche, nach dem mechanischen Schliff völlig ebene Fläche wurde durch den chemisch-elektrolytischen Angriff - bei den angegebenen elektrischen Daten wurden ungefähr 0.01 mm/min abgetragen - leicht wellig.

Die anschließende, 6 Stunden dauernde, elektrolytische Politur in einer Cyanid-Lösung <sup>+</sup>), mit kleinerer Stromdichte - 400 mA/cm<sup>-2</sup> bei 8 V Spannung - und damit reduzierter Abtragungsgeschwindigkeit, lieferte dann eine optisch spiegelnde und weitgehend ebene Oberfläche - Bild 17d.

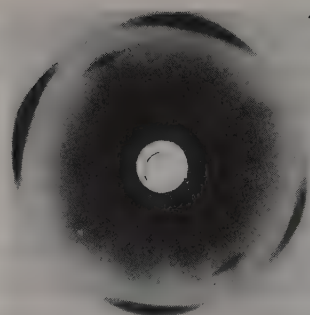
Das Laue-Diagramm der Fläche enthielt nur scharfe Interferenzpunkte. Reflexaufspaltungen - charakteristisch für einen Kristall aus Teilindividuen - wurden auch mit großen Primärstrahlblenden von 1,5 mm Ø nicht beobachtet; periphere und radiale Verbreiterungen der Reflexe - Anzeichen für ein gestörtes Kristallgitter als Folge plastischer Verformungen - traten ebenfalls nicht auf. Die Glätte der Oberfläche war allein durch eine Anzahl von Versetzungs-Enden gestört; die Versetzungsdichte betrug etwa 10<sup>4</sup> Versetzungen pro cm<sup>2</sup>.

Im Gegensatz zur mechanischen Freilegung der Oberfläche entstanden beim Schnitt mit Funkenerosion wesentlich geringere Zerstörungen des Kristalls. Im Laue-Diagramm einer solchen (110)-Schnittfläche - Bild 17e - sind Einkristallreflexe deutlich erkennbar. Zusätzlich vorhandene Pulverringe entstanden aus angelagertem Kohlenstoff, welcher beim Funkensägen als Zersetzungsprodukt des Paraffinöl-Dielektrikums gebildet wurde.

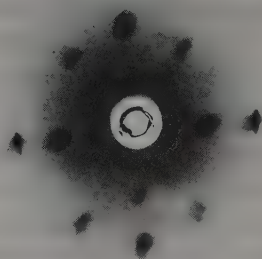
Kurzzeitiges elektrolytisches Ätzen - Höchstdauer 10 Minuten, wobei Stromdichten von 5 A cm<sup>-2</sup> und 10 V-Spannung ausreichten - entfernte die Pulverringe vollständig; die Röntgenaufnahme zeigte nur Einkristallreflexe.

---

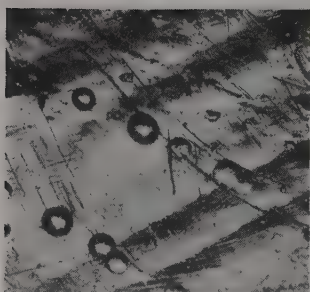
<sup>+</sup>) Zusammensetzung des Elektrolyten: 34 g KCN, 7,5 g KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, 7,5 g K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 7 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 2 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH konz., 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O dest.



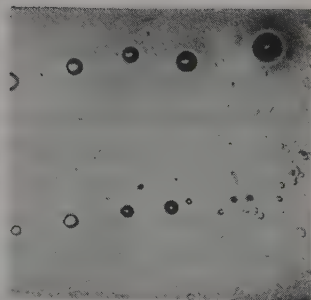
a



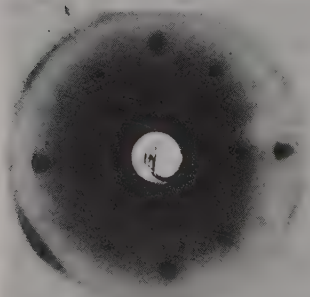
b



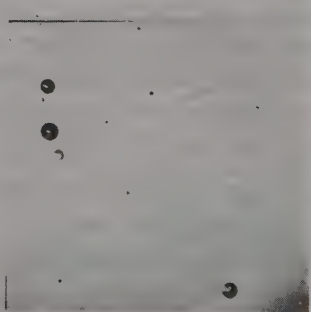
c



d



e



f

Bild 17: Laue-Diagramme und Auflichtaufnahmen der 110 - Au - Oberfläche. Erläuterungen im Text.

Die anschließende elektrolytische Politur in der Cyanid-Lösung - mit Polierdauer zwischen 3 und 10 Stunden - ergab wieder eine optisch spiegelnde, ebene Oberfläche - Bild 17f - ohne Anzeichen von Kristallstörungen im Laue-Diagramm.

Die Versetzungsdichte mit etwa  $5 \cdot 10^3$  Versetzungen/cm<sup>2</sup> war, verglichen mit der ersten Schnittfläche, deutlich kleiner.

Photographische Aufnahmen von LEED-Diagrammen der unterschiedlich geschnittenen 110-Flächen zeigten keine Unterschiede; quantitative Messungen mit dem Faraday-Käfig zur Feststellung von Auswirkungen unterschiedlicher Versetzungsdichten in der Oberfläche auf die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen wurden jedoch nicht durchgeführt.

Abschließend wurden die Gold-Kristalle in heißer HCl gewaschen, um Goldverbindungen von der Oberfläche zu entfernen, in doppeltdestilliertem Wasser gründlich gespült und mit absolutem Alkohol getrocknet.

Danach wurden die Kristalle sofort auf der Halterung des Manipulators befestigt und in die Beugungskammer eingesetzt. Von der Trocknung bis zum Beginn der Evakuierung des Rezipienten vergingen in keinem Fall mehr als 15 Minuten. Bei allen Versuchen waren gleichzeitig drei Kristalle - (100), (110) und (111)-Oberflächen - montiert.

Nur die Oberfläche eines Kristalls befand sich im Zentrum der Beugungsanordnung, die beiden anderen Kristalle waren so angeordnet, daß Beugungsuntersuchungen innerhalb eines begrenzten Winkelbereichs mit schrägem Einfall des Primärstrahls möglich waren. Die einzelnen Oberflächen konnten so unter völlig identischen Versuchsbedingungen untersucht werden.

## 5.2 Reinigung der Oberflächen

Die weitere Behandlung der Oberflächen - Reinigung von adsorbierten Fremdatomen und Ausheilen von Kristallzerstörungen - erfolgte direkt in der Beugungskammer bei speziellen Restgasatmosphären bzw. unter Ultrahochvakuum.

Nur in hinreichend gutem Vakuum - mindestens  $10^{-9}$  Torr, möglichst besser - kann mit einer einmal "sauberen" Oberfläche einige Stunden bis Tage experimentiert werden, bevor eine neue Monoschicht von Fremdatomen adsorbiert ist.

Übliche, jedoch oft nur bedingt gültige Kriterien für eine "saubere" Oberfläche sind ein kontrastreiches, untergrundfreies Beugungsdiagramm ohne Überstruktureflecke - d.h. die Bedeckung mit adsorbierten bzw. auf Gitterplätzen eingebauten Fremdatomen ist so gering, daß die Intensitätsverteilung der elastisch gestreuten Elektronen nicht gestört wird - , sowie das Fehlen von Fremdatomlinien im Augerspektrum.

Erste LEED-Versuche mit den elektropolierten Oberflächen, wenige Stunden nach der Präparation im Hochvakuum von  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr durchgeführt, ergaben allenfalls intensitätsschwache Einkristalldiagramme mit normalen (1 x 1)-Anordnungen der Reflexe <sup>+)</sup> .  
Bild 18a - d.

Der hohe, trotz Gegenfeld-Filterung vorhandene, inkohärente Untergrund wurde durch partiell angelagerte, ungeordnete Adsorptionsschichten verursacht.

Der Kontrast dieser Diagramme wurde durch mehrstündiges Tempern der Kristalle, bei nach und nach bis auf 800°C gesteigerter Temperatur, nur verschlechtert; Zwischenkontrollen an den auf Raumtemperatur abgekühlten Kristallen ergaben eine stetige Verminderung der Reflexintensitäten im LEED-Bild. Der zunehmende

---

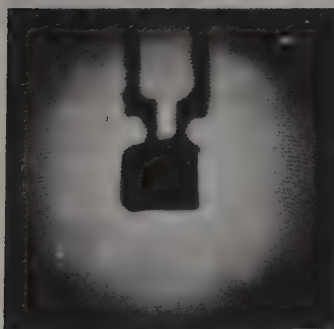
<sup>+)</sup>  Nomenklatur nach E.A. Wood |34|



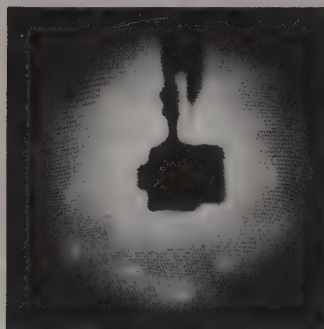
a : 110 50 eV



b : 110 140 eV



c : 100 305 eV



d : 111 268 eV

Bild 18: LEED-Diagramme von Gold-Oberflächen nach elektrolytischer Politur.



a : 110 50 eV



b : 110 140 eV

Bild 19: LEED-Diagramme der 110 - Au - Fläche nach 12 h Ionenbeschuß.

inkohärente Untergrund überdeckte schließlich vollständig die Interferenzen der (110)-Fläche; Reflexe der (100)- bzw. (111) - Fläche waren nur noch schwach sichtbar.

Auch nach Evakuierung der Beugungskammer auf  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr und Temperung der Kristalle in diesem Vakuum, trat keine Verbesserung der LEED-Diagramme ein, d.h. die Gold-Oberflächen waren nun zu stark verunreinigt.

Zur Entfernung dieser Kontaminationsschichten wurden versuchsweise zwei verschiedene Methoden angewendet:

1. Chemische Umwandlung der Adsorptionsschicht durch Temperung der Kristalle in geeigneten Restgasatmosphären und Abdampfen des Reaktionsprodukts.

Dieses Verfahren setzt im allgemeinen Kenntnisse über die Zusammensetzung der Kontaminationsschicht voraus, funktioniert jedoch weitgehend zerstörungsfrei.

Bei Anwendung zu hoher Umwandlungs- bzw. Desorptions-temperaturen kann eine Aufräuhung der Oberfläche eintreten.

2. Beschuß der Oberfläche mit niederenergetischen Edelgasionen und gleichzeitige bzw. anschließende Temperung der Kristalle zur Ausheilung von Beschußschäden [35]. Variable Beschußparameter sind die Ionenenergie und -stromdichte sowie der Edelgasdruck.

Sauberkeit und Zerstörungsgrad der Oberfläche hängen in erster Linie von der Energie und Anzahl der auftreffenden Ionen ab; ein möglichst niedriger Edelgasdruck, d.h. genügend große, mittlere freie Weglängen, verringert die Wahrscheinlichkeit einer erneuten Kontamination der gereinigten Oberfläche. Eingeschossene Edelgasatome sowie andere Störungen im Kristallgitter werden durch Tempern des Kristalls im UHV beseitigt.

Die scharfen Interferenzen der ersten LEED-Diagramme zeigten, daß die elektrolytische Präparation ein weitgehend ungestörtes Oberflächengitter freigelegt hatte. Daher wurde zunächst versucht,

die Adsorptionsschicht, trotz der unbekannten Zusammensetzung, chemisch umzuwandeln. Neben der geringen Wahrscheinlichkeit Gitterdefekte zu erzeugen, bot diese Methode den Vorzug, die Reinigungswirkung gleichzeitig bei allen drei Oberflächen zu untersuchen.

Gasatmosphären von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser wurden, einzeln und gemischt, beginnend mit  $1 \cdot 10^{-8}$  Torr, bis zu Partialdrücken von  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr eingestellt und ständig mit dem Massenspektrometer kontrolliert. Trotz gleichzeitiger Heizung der Kristalle während der Dauer von 12 Stunden - die Temperatur wurde im Bereich von 20 -  $600^{\circ}\text{C}$  stufenweise erhöht - konnte kein erkennbarer Reinigungseffekt erzielt werden. Auf eine weitere Anwendung dieses Verfahrens, besonders wegen des damit verbundenen Zeitaufwandes, wurde daher verzichtet.

Die speziellen Bedingungen für eine Säuberung der (100)-, (110)- und (111)-Goldoberflächen durch Ionenbeschuss waren zunächst unbekannt; aus den Untersuchungen an Nickel, sowie den Daten über andere Metalle |10| |15| |18| |35| und Halbleiter |19| |35| konnten jedoch erste, geeignete Werte für die einzelnen Beschussparameter abgeschätzt werden.

Die Ergebnisse der Heizversuche - völliges Verschwinden des Reflexdiagramms im Untergrund bei der (110)-Fläche, intensitätsschwache Interferenzen der (111)- bzw. (100)-Fläche - deuteten auf eine bevorzugte Anlagerung von Fremdatomen an der (110)-Fläche. Schwierigkeiten waren daher hauptsächlich bei der Reinigung dieser Oberfläche zu erwarten, weniger bei den beiden anderen.

Der erste Reinigungsversuch an der (110)-Fläche wurde mit Argon-Ionen von 200 eV-Energie und einer Stromdichte von  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei einem Argon-Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-4}$  Torr durchgeführt. Die Beschusswirkung wurde in Zeitabständen von 1 bis 2 Stunden durch Beugungsversuche kontrolliert.

Nach einer Beschussdauer von 7 Stunden war die Kontaminations-

schicht teilweise entfernt; die ersten, noch intensitäts-schwachen, Reflexe wurden im starken Untergrund sichtbar. Die Diagramme waren unvollständig, zeigten jedoch nur reguläre (110)-Reflexe.

Nach weiteren 5 Stunden Ionenbeschuß waren alle zu erwartenden Reflexe des (1 x 1)-Diagramms vorhanden; der inkohärente Untergrund blieb jedoch weiterhin hoch - Bild 19.

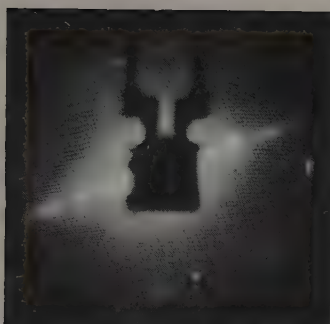
Beim Versuch, durch Fortsetzung des Ionenbombardements den Kontrast zu steigern, bildeten sich nach 20 Stunden diffuse "streaks" im Untergrund zwischen den regulären Reflexen - Bild 20. Nach insgesamt 25 Stunden Ionenbeschuß war schließlich eine (2 x 1)-Überstruktur mit verdoppelter Gitterperiode in der [100]-Richtung entstanden, bei unverändert hohem Untergrund - Bild 21.

Gleichzeitige Temperung des Kristalls bei 250°C, während 20-stündiger Ionenbombardements, ergab eine deutliche Kontrast-Verbesserung, war jedoch in allen Fällen mit der Bildung der (2 x 1)-Überstruktur verbunden - Bild 22.

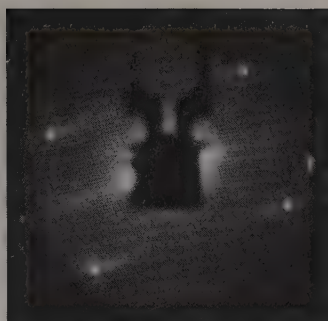
Auch das kontrastarme Diagramm aus Grundgitter-Interferenzen, welches nach 15 Stunden Ionenbeschuß beobachtet wurde, war instabil; Temperung des Kristalls bei 200°C führte innerhalb von 2 Stunden zur Umwandlung in die (2 x 1)-Überstruktur.

Bereits diese ersten Reinigungsversuche ließen die Problematik der Au-(110)-Oberfläche erkennen: das intensitätsschwache Grundgitterdiagramm war für weitere Untersuchungen, insbesondere Intensitätsmessungen, unbrauchbar; das Beugungsbild der Überstruktur - ob echte Goldstruktur oder Verunreinigung der Oberfläche - konnte nicht interpretiert werden.

Um geeignetere Reinigungsbedingungen zu ermitteln, wurde daher die Ionenenergie, die Ionenstromdichte, der Argondruck sowie die Beschußdauer systematisch variiert, und zwar bei jeweils konstanten übrigen Parametern:



a : 50 eV

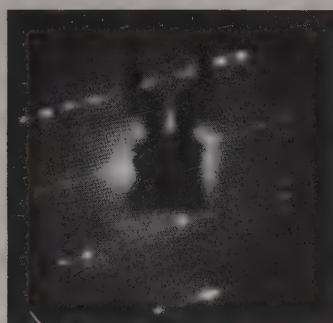


b : 140 eV

Bild 20: 110-Au-Fläche nach 20 h Ionenbeschuß



a : 50 eV

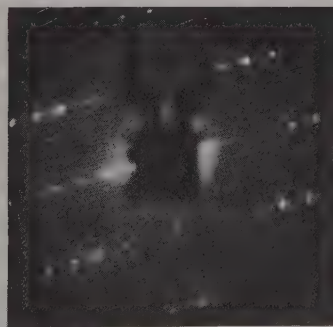


b : 140 eV

Bild 21: 110-Au-Fläche nach 25 h Ionenbeschuß



a : 50 eV



b : 140 eV

Bild 22: 110-Au-Fläche nach 20 h Ionenbeschuß  
Kristalltemperatur  $t = 250^{\circ}\text{C}$

die Ionenenergie von 150 - 390 eV  
 die Stromdichte von  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  -  $5 \text{ mA cm}^{-2}$   
 der Argondruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  - 0,1 Torr  
 die Beschußzeit zwischen 1 Minute und 20 Stunden.

Vor jedem Beschuß-Versuch wurde die Oberfläche durch Zugabe der gleichen Menge Gas -  $10^{-2}$  Torr·s - aus dem Vorvakuum gezielt verunreinigt; Reflexe waren danach im inkohärenten Untergrund des Beugungsbildes nicht mehr erkennbar.

Gemeinsame Ergebnisse aller Beschuß-Versuche, unabhängig von der Größe der einzelnen Beschußparameter, sind aus Bild 23 ersichtlich:

1. Die Intensität der Interferenzen war unmittelbar nach dem Ionenbeschuß gering und konnte nur durch Tempern des Kristalls gesteigert werden.
2. Die Intensität der Überstruktur-Reflexe wurde durch den Beschuß stärker beeinflußt als die Intensität von Grundgitter-Interferenzen.
3. Alle Reflexe waren zunächst diffus, die Überstrukturreflexe stärker als die Grundgitterreflexe; die Reflexschärfe nahm bei Temperung des Kristalls zu.

Kriterien für die Beurteilung der Beschußwirkung bzw. der Güte des Reflexdiagramms waren das über Film-Photometrierung ermittelte Intensitätsverhältnis eines Überstrukturreflexes zu einem Grundgitterreflex

$$\frac{I_{\text{Ü.R.}}}{I_{\text{G.R.}}} ,$$

sowie die Halbwertsbreite des zugehörigen Reflexprofils.

Trotz der Vielfalt unterschiedlicher Beschuß-Bedingungen konnte in keinem Fall ein kontrastreiches Grundgitter-Diagramm gefunden werden. Die kleinsten Intensitätsverhältnisse

$$\frac{I_{\text{Ü.R.}}}{I_{\text{G.R.}}}$$

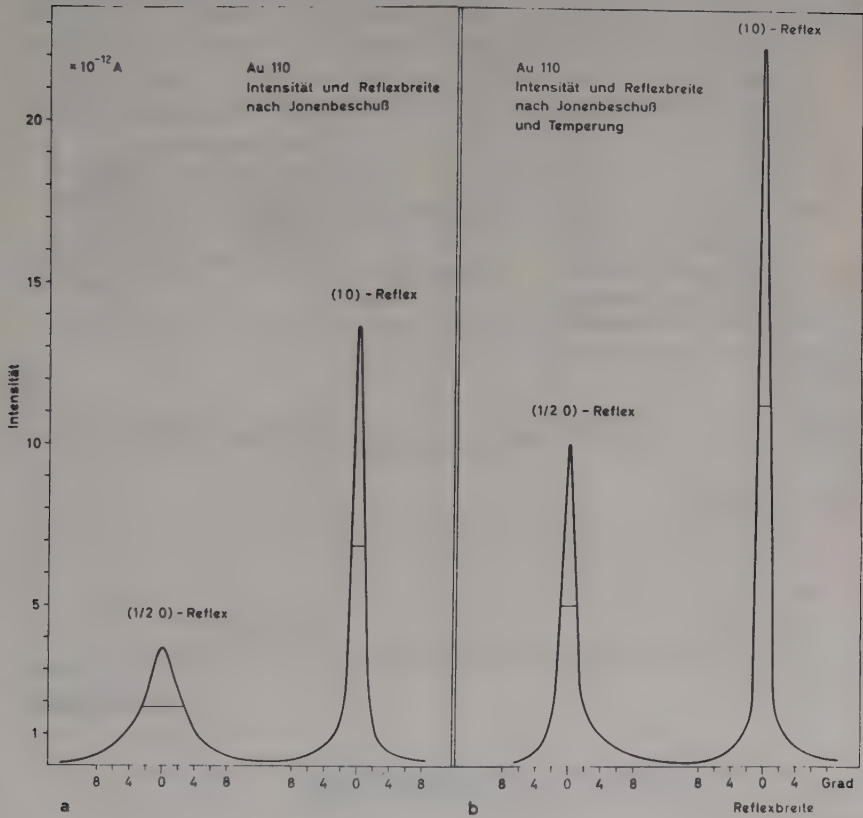


Bild 23: Intensitätsprofile des  $\frac{1}{2}0$  - Überstruktur-  
bzw. des  $10$  - Grundgitter-Reflexes  
a : unmittelbar nach Ionenbeschuß  
b : nach Kristalltemperung

wurden mit einer Glimmentladung - Ionenstromdichte  $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Ionenenergie  $280 \text{ eV}$  und Argondruck  $10^{-1} \text{ Torr}$  - von 6 - 10 Minuten Dauer erreicht; alle anderen Bedingungen ergaben größere Intensitätswerte - Bild 24.

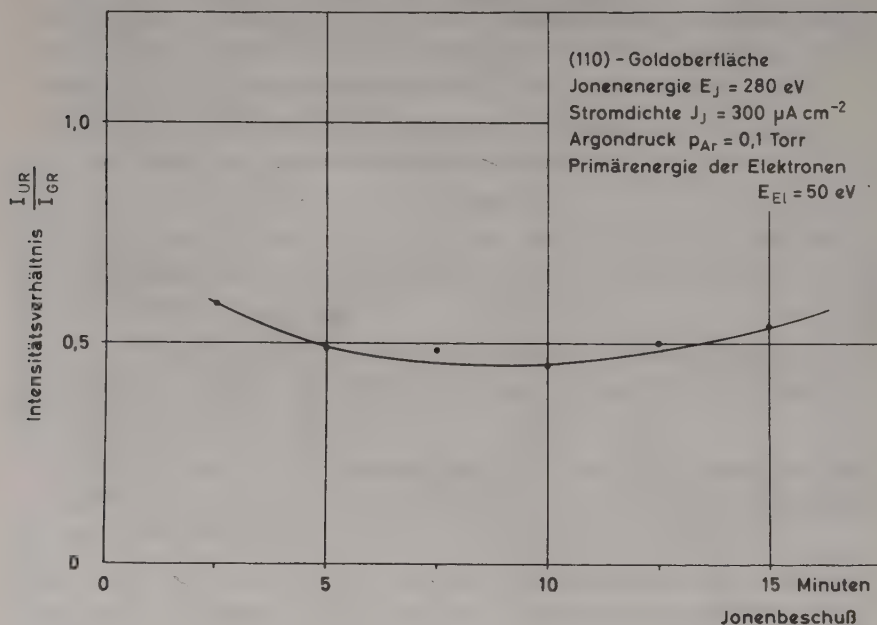


Bild 24: Abhängigkeit der Reflexintensität von der Dauer des Ionenbombardements.

Dieses Ionenbombardement hatte jedoch wesentliche Störungen des Oberflächengitters zur Folge; das Beugungsbild zeigt nur diffuse Reflexe.

Erst die anschließende Temperung des Kristalls bei mindestens  $200^\circ\text{C}$  - niedrigere Temperaturen hatten auch nach mehreren Stunden noch keine erkennbare Wirkung - ergab eine ständige Zunahme der Intensität und Schärfe sowohl der Grundgitter- wie

der Überstrukturefle.

Nach 20 Stunden war der Ausheilprozeß beendet; die Halbwertsbreite der Interferenzen hatte einen konstanten Wert erreicht - Bild 25. Die Anwendung höherer Temperaturen, z.B. bis  $600^{\circ}\text{C}$ , verkürzt zwar die Ausheilzeit beträchtlich, scheidet aber im allgemeinen wegen des Auftretens zusätzlicher Überstrukturen aus.

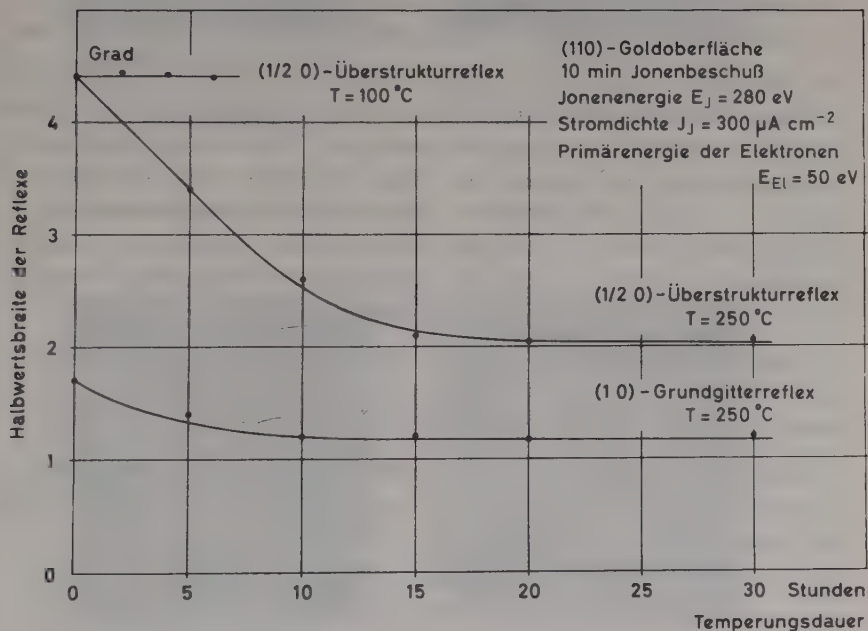


Bild 25: Zusammenhang von Reflexbreite und Temperatursdauer

Diese Ergebnisse wurden mit zwei weiteren Gold-(110)-Oberflächen reproduziert. In allen Fällen ergab Ionenbeschuß und anschließende Temperung - unabhängig von den speziellen Beschuß- bzw.

Heizdaten - eine stabile (2 x 1)-Überstruktur der Gold-(110)-Oberfläche; die Intensitäten der Grundgitter- und Überstrukturreflexe waren deutlich verschieden.

Untersuchungen von Fedak und Gjostein [36], wonach Ionenbeschuß einer Au-110-Oberfläche ein scharfes Grundgitterdiagramm liefert, in dem erst durch Heizen Überstrukturreflexe - zunächst auf  $\frac{1}{3}$  - dann auf  $\frac{1}{2}$  - Positionen in der  $[100]^*$  -Richtung - entstehen, konnten nicht bestätigt werden.<sup>+)</sup>

Im Vergleich zur (110)-Fläche bereiteten die (111)- bzw. (100)-Goldoberflächen wesentlich geringere Reinigungsschwierigkeiten.

Die Beschußdaten für die (111)-Flächen waren unkritisch; sowohl kurzzeitiger wie langdauernder Beschuß mit hoher oder niedriger Ionenstromdichte, bei Energien von 150 - 390 eV, war geeignet, die Oberfläche zu säubern. Das kontrastreiche Beugungsbild - Bild 27 - zeigte nur intensive Interferenzen der hexagonalen Grundstruktur und nur geringen inkohärenten Untergrund. Durch Temperung bei 200°C konnte die Reflexschärfe vergrößert werden; Überstrukturen entstanden bei dieser Temperatur nicht.

Die besten Beugungsdiagramme der Gold-(100)-Oberfläche wurden nach Ionenbeschuß von 10 Minuten Dauer, 280 eV-Ionenenergie und einer Stromdichte von 250  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , beobachtet - Bild 28.

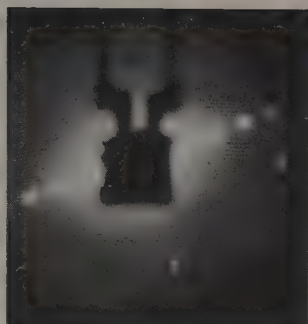
Nach fünfstündigem Ionenbombardement - gleiche Ionenenergie, Stromdichte jedoch 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  - traten zwischen den Grundgitter-Reflexen zusätzliche diffuse "streaks" auf - Bild 29.

Zur Beseitigung der Beschußschäden genügten bei der Au-(100)-Fläche Temperaturen von 100° - 120°C; bei Anwendung höherer Temperaturen kam es zur Überstrukturbildung.

Ionenbeschuß ist ein geeignetes Mittel, um adsorbierte Fremdatomschichten von den Goldoberflächen abzutragen; unvermeidbare Beschuß - Schäden werden durch Tempern beseitigt.

Die LEED-Diagramme derartig behandelter Goldflächen zeigen

<sup>+)</sup>  Reflexe auf  $\frac{1}{3}$  - Positionen wurden nur bei einem einzigen Heizversuch, nach Entstehung einer komplizierten Verunreinigungs-Überstruktur beobachtet, konnten jedoch nicht reproduziert werden. - Bild 26.



50 eV

Bild 26: 110-Au-Fläche  
(3 x 1)-Überstruktur



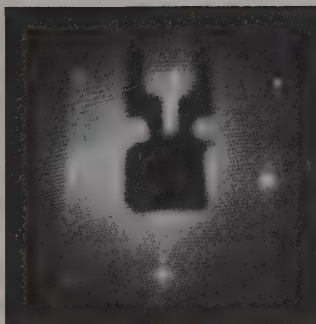
50 eV

Bild 27: Saubere 111-Au-  
Oberfläche



65 eV

Bild 28: Saubere 100-Au-  
Oberfläche



65 eV

Bild 29: 100-Au-Fläche  
(5 x 1)-Überstruktur  
angedeutet

intensive Einkristall-Interferenzen vor schwachem, inkohärentem Untergrund. Nur bei den 100- bzw. 111-Au-Flächen tritt die Grundstruktur auf; in der 110-Oberfläche ist eine stabile  $(2 \times 1)$ -Überstruktur ausgebildet.

Mit diesen "reinen" Oberflächen konnte im UHV von  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr während 20 Stunden ohne erkennbare Veränderung des LEED-Bildes experimentiert werden, d.h. die verfügbaren Meß-Zeiten, bevor erneut adsorbierte Fremdatome die Intensitäten merkbar beeinflussen, sind ausreichend lang.

### 5.3. Überprüfung der Oberflächen durch Auger-Spektroskopie

Die Sauberkeit der Oberflächen ist für LEED-Untersuchungen von entscheidender Bedeutung. Aus LEED-Diagrammen und Messungen von Reflexintensitäten ist - besonders wenn zusätzliche Überstrukturen gefunden werden - kein Schluß auf den Sauberkeitsgrad und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche möglich. Zur Identifizierung von adsorbierten Fremdatomen sind zusätzliche Meßverfahren erforderlich.

Eine Nachweis-Methode hoher Empfindlichkeit - Verunreinigungen in einer Konzentration von  $10^{12}$  Atomen/cm<sup>2</sup> sind nachweisbar - für Elemente mit einer Kernladungszahl  $Z \geq 3$  in einer dünnen Oberflächenschicht von wenigen Atomlagen Dicke ist die Auger-Spektroskopie; die vorhandene LEED-Anordnung wird dabei nur durch wenige elektronische Zusatzgeräte außerhalb der Vakuumkammer zum Spektrometer erweitert.

Das Prinzip der Anregung von Auger-Elektronen ist in Bild 30 dargestellt.

Die einfallenden Primärelektronen ionisieren die Oberflächenatome durch Entfernen eines Elektrons aus einer inneren Schale. Beim Übergang des angeregten Atoms in den Grundzustand durch Nachrücken eines Elektrons aus einem weiter außen liegenden Niveau wird die Übergangsenergie entweder als Röntgenquant

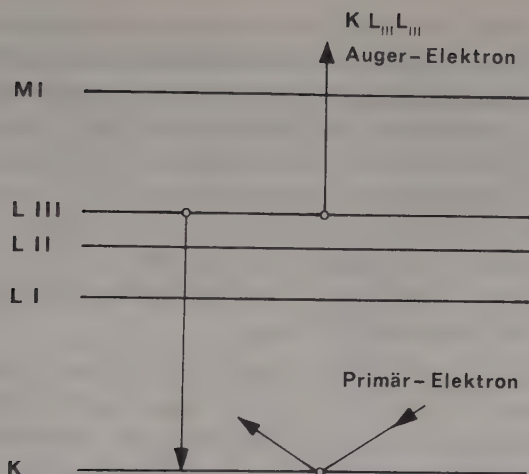


Bild 30: Anregungsschema für Auger-Elektronen

ausgestrahlt oder in einem strahlungslosen Übergang von einem Auger-Elektron aus einer äußeren Schale mitgenommen. Zurück bleibt das doppelt ionisierte Atom.

Durch Primärelektronen mittlerer Energie - für die Oberflächen-Untersuchungen ist hier der Energiebereich von 300 - 3000 eV wichtig - werden hauptsächlich Auger-Übergänge angeregt. Die Emission von Röntgenquanten ist für Primärenergien unter 500 eV und bei leichten Elementen vernachlässigbar; erst oberhalb 2000 eV wird die Ausbeute von Auger-Elektronen und Röntgenquanten vergleichbar. Bei noch höheren Anregungsenergien überwiegt schließlich die Emission von Röntgenstrahlung.

Nur bei freien Einzelatomen können scharfe Auger-Linien - Bild 30 - auftreten; für die im Kristallgitter gebundenen Atome werden verbreiterte Auger-Linien - entsprechend der Breite der Energiebänder des Festkörpers - gefunden. Die Linienbreite

wird zusätzlich durch die kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes -  $\sim 10^{-16}$  sec - bzw. die entsprechende Energiebreite, durch geringe Energieverluste der emittierten Elektronen sowie durch das Auflösungsvermögen des Spektrometers beeinflusst; weitere Einzelheiten über die Anregung und den Nachweis von Auger-Elektronen können den Originalarbeiten von P. Auger [37], J.J. Lander [38], L.A. Harris [39], E.J. Scheibner and L.N. Tharp [11], [40], R.E. Weber and W.T. Peria [41], P.W. Palmberg and T.N. Rhodin [42] und einem Übersichtsartikel von C.C. Chang [43] entnommen werden.

Über die Analyse der spezifischen Energien von Auger-Elektronen und einen Vergleich mit den aus Röntgen-Experimenten bekannten Übergangsenergien für die Elektronenschalen der einzelnen Elemente, wird die Identifizierung von Oberflächen-Verunreinigungen möglich.

Die Intensität eines Augermaximums beträgt für eine reine Festkörperoberfläche - bei einem Primärstrahl-Strom von  $1 \mu\text{A}$  - maximal  $10^{-11}$  Ampère, ist jedoch nicht wie bei den Interferenzmaxima - deren Maximums-Intensität ist im allgemeinen von gleicher Größenordnung - lokalisiert, sondern über den gesamten Leuchtschirm verteilt.

Die Trennung des schwachen Auger-Signals vom überlagerten "Untergrund" der elastisch bzw. inelastisch gestreuten Elektronen erfordert daher spezielle Nachweisverfahren.

Das Prinzip der verwendeten Meßanordnung ist in Bild 31 gezeigt; eine Darstellung der speziell für die einzelnen LEED-Systeme entwickelten Meßkreise wie Wechselstrombrücken hoher Abgleichgenauigkeit und selektiver Frequenzfilter zur Unterdrückung der Fundamentalfrequenz, war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

Die Meßmethode soll hier nur kurz skizziert werden.

Für die Energieanalyse der rückgestreuten Elektronen werden die konzentrischen Netze vor dem Leuchtschirm als Gegenfeldanalysa-

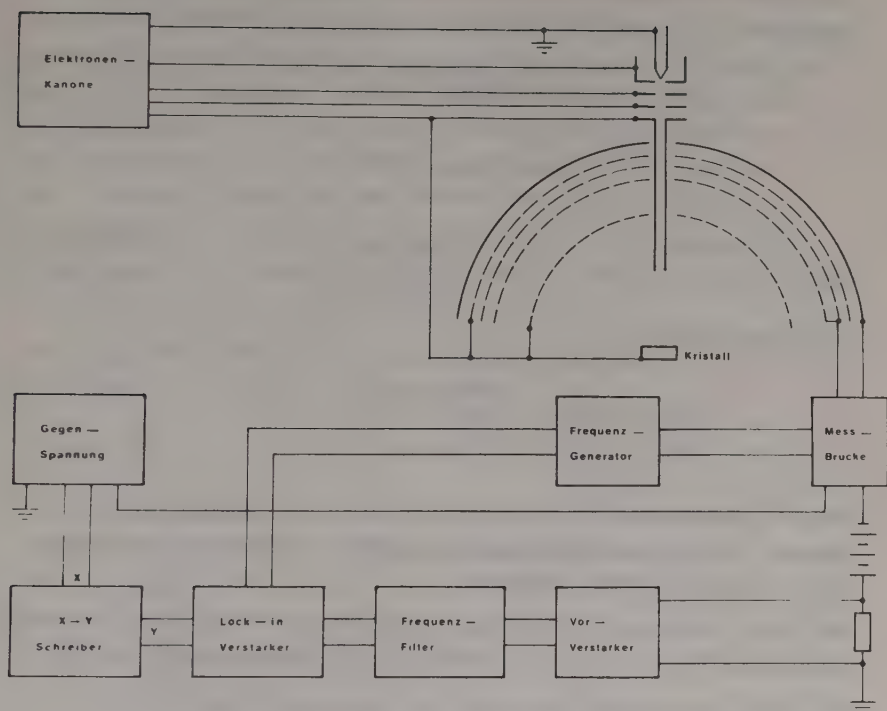


Bild 31: Blockschema der Meßanordnung für Auger-Spektroskopie

tor geschaltet. Das Potential des mittleren Netzes ist veränderlich und wird zwischen Kathoden- und Anodenpotential variiert. Mit den beiden äußeren, auf Anodenpotential liegenden Netzen, entsteht auf diese Weise ein Energiefilter, dessen Durchlässigkeit von der Gegenspannung am mittleren Netz abhängt. Der Leuchtschirm dient als Kollektor für den jeweils durchgelassenen Elektronenstrom  $I(E)$ . Wird dem Gegenpotential eine kleine Wechselspannung,  $\Delta E = k \sin \omega t$ , geeigneter Amplitude  $k$  und Frequenz  $\omega$  überlagert, so ist der auf dem Leuchtschirm

gemessene Elektronenstrom  $I(E + \Delta E)$  energiemoduliert und kann damit in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned} I(E + \Delta E) = I(E) + \frac{d I(E)}{d E} \Delta E \\ + \frac{1}{2!} \frac{d^2 I(E)}{d E^2} \Delta E^2 \\ + \frac{1}{3!} \frac{d^3 I(E)}{d E^3} \Delta E^3 + \dots \end{aligned}$$

Nach Umformung gilt:

$$I \sim I_0 + \frac{d I}{d E} k \sin \omega t - \frac{d^2 I}{d E^2} \frac{k^2}{4} \cos 2 \omega t + \dots$$

wenn Ausdrücke mit  $k^3$  bzw. höheren Potenzen vernachlässigt werden; für genügend kleine Amplituden der überlagerten Wechselspannung ist dies zulässig.

Der erste Ausdruck dieser Reihe repräsentiert die sog. Transfer-Funktion bzw. die integrale Streustrom-Gegenspannungs-Kurve.

Der Koeffizient des Terms mit der Fundamentalfrequenz  $\omega$ ,  $N(E) = \frac{d I}{d E}$  liefert die Energieverteilungs-Kurve - erste Differentiation der Transfer-Funktion - bzw. die Zahl der rückgestreuten Elektronen in Abhängigkeit von der Energie.

Der dritte Term mit der doppelten Fundamentalfrequenz  $2 \omega$ ,  $\frac{d N(E)}{d E} = \frac{d^2 I}{d E^2}$  bedeutet die erste Ableitung der Energieverteilungs-Kurve bzw. die zweite Differentiation der Transfer-Funktion.

Bei Verwendung eines phasenempfindlichen Detektors - sog. "Lock-in" - Verstärker d.h. abstimmbare Verstärker geringer Bandbreite mit Zusatzeinrichtungen zur selektiven Verstärkung der Signalkomponenten doppelter Frequenz und Tiefpaß-Filtern -

wird die elektronische Differentiation der Strom-Spannungs-Kurve möglich.

Für die Aufnahme einer Energieverteilungskurve  $N(E)$  wird der "Lock-in" - Verstärker auf die Frequenz der zur Modulation des Gegenpotentials benutzten Wechselspannung abgestimmt; der Kollektorstrom wird ohne Zwischenschaltung von Meßbrücke bzw. Frequenzfiltern auf den Verstärkereingang gegeben.

Die Registrierung der Ausgangsspannung des Verstärkers in Abhängigkeit vom Gegenpotential mit einem Koordinatenschreiber ergibt dann die gesuchte Kurve.

Eine typische Energieverteilungskurve  $N(E)$  für die 110-Gold-Oberfläche ist in Bild 32 dargestellt.

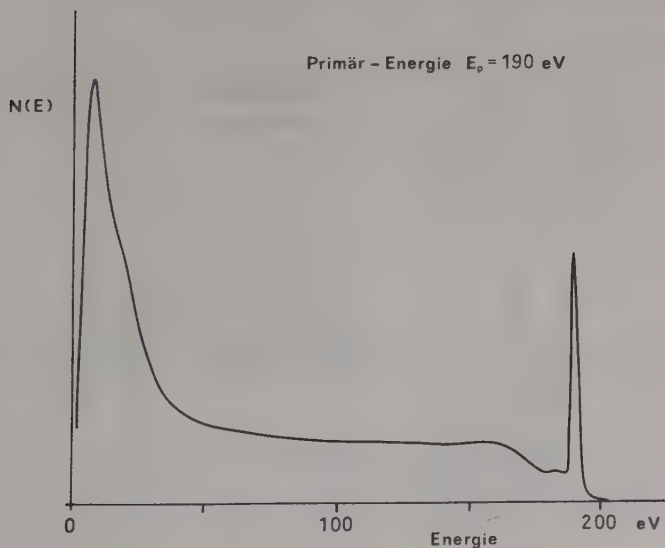


Bild 32: Energieverteilung langsamer Elektronen nach Streuung an einer 110-Gold-Oberfläche

Neben einem scharfen Maximum um die Primärenergie - ohne Energieverluste elastisch reflektierte Elektronen - einem breiten Maximum bei Energien kleiner 20 eV - echte Sekundärelektronen - werden nur schwache Energieverlust-Spektren knapp unterhalb der Primärenergie beobachtet; Auger-Maxima sind nicht zu erkennen.

Zur Ermittlung der Augerelektronen ist die Differentiation der Energieverteilungskurve erforderlich. Nach Abstimmung des "Lock-in" - Verstärkers auf die Frequenz  $2\omega$ , Einschalten einer Wechselstrombrücke und eines Frequenzfilters zur Unterdrückung der Fundamentalfrequenz  $\omega$ , werden nur noch die Anteile des Kollektorstroms verstärkt, welche in Frequenz und Phase mit dem Referenzsignal des Verstärkers übereinstimmen.

Einen Ausschnitt aus einem typischen Auger-Spektrum der 110-Gold-Oberfläche mit  $(2 \times 1)$ -Überstruktur zeigt Bild 33.

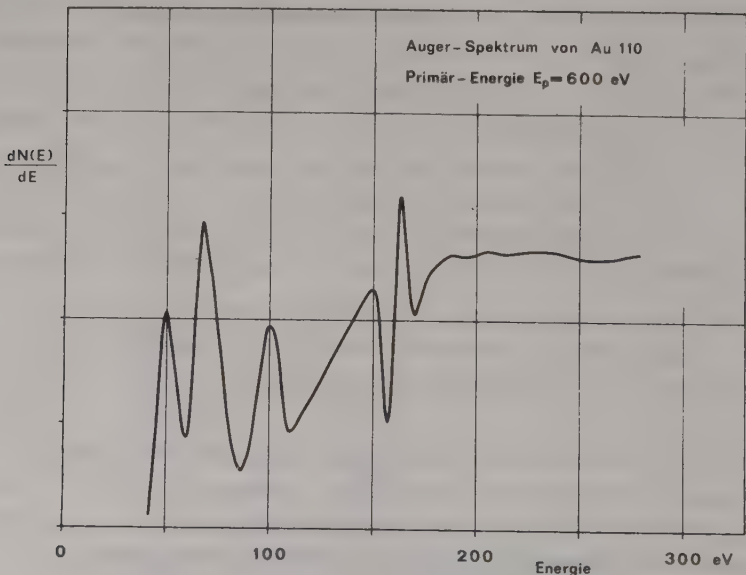


Bild 33: Ausschnitt aus einem typischen Augerspektrum der 110-Au-Oberfläche mit  $(2 \times 1)$ -Überstruktur.

Die experimentell ermittelten Auger-Energien sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die vorliegenden Energie-Werte stimmen sowohl mit den theoretischen Röntgendaten als auch mit den experimentellen Ergebnissen von 100-Gold-Untersuchungen durch Palmberg und Rhodin [42] gut überein.

Tabelle 1: Vergleich von Auger-Energien für Au

| Übergang                             | theoret.Werte <sup>+) </sup> | exp. Werte |          |
|--------------------------------------|------------------------------|------------|----------|
|                                      | eV                           | a.<br>eV   | b.<br>eV |
|                                      | -                            | 12         | -        |
| O <sub>IV,V</sub> → O <sub>III</sub> | 55                           | 43         | 43       |
| O <sub>IV,V</sub> → O <sub>II</sub>  | 66                           | 58         | 56       |
| O <sub>IV,V</sub> → N <sub>VII</sub> | 80                           | 72         | 75       |
| O <sub>IV,V</sub> → O <sub>I</sub>   | 105                          | 100        | 101      |
| N <sub>VI</sub> → N <sub>V</sub>     | 159                          | 150        | 151      |
| N <sub>VI</sub> → N <sub>IV</sub>    | 176                          | 167        | 170      |
| N <sub>VII</sub> → N <sub>V</sub>    | 252                          | 246        | 246      |
| N <sub>VII</sub> → N <sub>IV</sub>   | 269                          | 263        | 265      |

<sup>+)</sup>  aus Röntgendaten

a: nach Palmberg und Rhodin [42]

b: vorliegende Arbeit, Mittelwerte aus verschiedenen Messungen

Anzeichen einer Verunreinigung der 110-Gold-Oberfläche durch adsorbierte Fremdatome sind nicht vorhanden; die 110-Oberfläche mit der (2 x 1)-Überstruktur kann daher als sauber angenommen werden.

Die Grundgitter-Strukturen der 111- bzw. 100-Oberfläche sowie

die weiteren Überstrukturen auf allen drei Oberflächen wurden nicht untersucht.

Die Auger-Spektroskopie diente primär als Hilfsmittel zur Überprüfung des Sauberkeitsgrades der 110-Gold-Oberfläche; zahlreiche Messungen zur Bestimmung der Energieverlustspektren konnten in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden.

## 6. Die 111-Gold-Oberfläche

Die LEED-Untersuchungen der 111-Gold-Oberfläche konnten nicht mit quantitativen Ergebnissen abgeschlossen werden.

Die Beugungsversuche wurden zwar in Abhängigkeit von Energie und Einfallswinkel der Primär-Elektronen durchgeführt und ergänzen so notwendig die Untersuchungen der 110- bzw. 100-Fläche, die Registrierung der Ergebnisse erfolgte jedoch nur photographisch; exakte Intensitätsmessungen waren wegen des erforderlichen hohen Zeitaufwandes im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

Den Beugungsaufnahmen können jedoch genügend Informationen entnommen werden, um spezielle Oberflächenstrukturen bzw. deren Änderung durch äußere Einwirkungen, sowie den Einfluß eines atomaren Streufaktors auf die Intensität der Reflexe, mit hinreichender Sicherheit zu erkennen.

Normale LEED-Diagramme mit typischer (1 x 1)-Reflexanordnung ergaben sich mit Primärelektronen von 50 eV - 300 eV Energie; bei Elektronenenergien um 1000 eV traten charakteristische, streifenförmige Untergrundstrukturierungen auf, welche als Kikuchi-Diagramme gedeutet werden.

Gegen thermische Einflüsse erwies sich die 111-Fläche weitgehend stabil; die hexagonale Grundstruktur der Oberfläche wurde erst nach Langzeit-Temperung des Kristalls bei Temperaturen über  $550^{\circ}\text{C}$  von einer hexagonalen Überstruktur überlagert.

Die 111-Gold-Oberfläche ist daher für Messungen sowohl zur Bestimmung von atomaren Streufaktoren als auch zur Analyse einfacher Oberflächenstrukturen besonders geeignet; quantitative Ergebnisse sind - im Vergleich zur 110- bzw. 100-Fläche - möglicherweise interpretierbar.

#### 6.1 LEED-Untersuchungen mit Primärenergien $E_p < 300 \text{ eV}$

Beugungs-Diagramme der 111-Gold-Oberfläche - nach Reinigung durch Ionenbeschuß und anschließendes zwölfstündiges Tempern bei  $250^{\circ}\text{C}$  - sind in Bild 34a - f dargestellt.

In mehreren Aufnahmeserien - die hier gezeigten Bilder sind nur eine kleine Auswahl - wurde der gesamte Energiebereich von 50 - 300 eV erfaßt; die Variation der Primärenergie der Elektronen erfolgte dabei in 2,5 eV-Schritten.

Die Diagramme sind kontrastreich und zeigen nur typische Grundgitterreflexe mit der hexagonalen Symmetrie der 111-Ebene; Überstrukturereflexe werden nicht beobachtet. Diese Fläche kann somit im Sinne der obigen Definition als sauber angesehen werden.

Die leichten Asymmetrien der Intensitätsverteilung über den Leuchtschirm sind auf den Einfluß des äußeren, nicht völlig kompensierten, Magnetfeldes zurückzuführen.

Gasadsorptionsversuche mit Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasser verliefen negativ; trotz Variation des Partialdrucks bis zu  $10^{-6}$  Torr und unterschiedlicher Dauer der Einwirkung bis zu  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr·min, im Temperaturbereich von

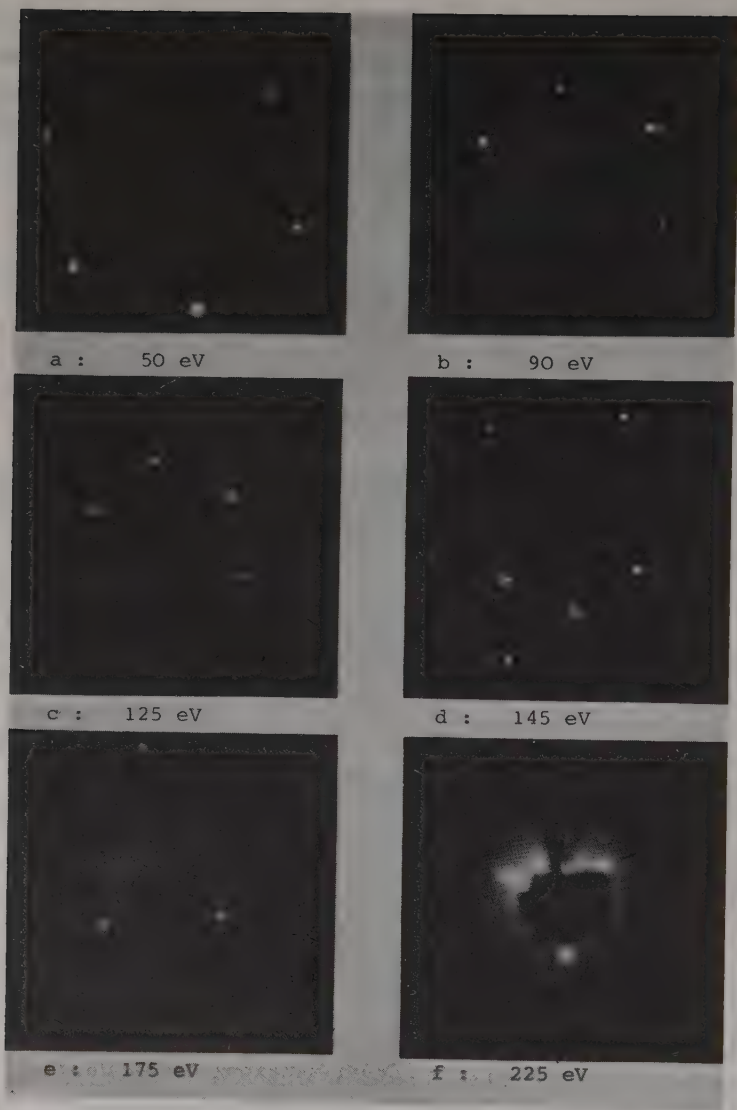


Bild 34: Beugungsaufnahmen der 111-Au-Oberfläche

25°C - 500°C traten keine Überstrukturen auf. Im Beugungsbild wurden nur verminderte Reflexintensitäten bei erhöhter Untergrundhelligkeit beobachtet.

Die Bildauswahl berücksichtigt nur die Beugungsdiagramme mit den intensivsten Reflexanordnungen d.h. die Aufnahmen repräsentieren in guter Näherung Maxima der Intensitäts-Kurve  $I(E_p)$ . Bild 34a - f.

Diese Intensitäts-Maxima können durch Variation der Primärenergie  $E_p$  und gleichzeitige Beobachtung des Leuchtschirms mit einer Genauigkeit von 5 eV bestimmt werden; die entsprechenden Wellenlängen-Genauigkeiten von besser als 4 % für 50 eV - bis 2 % für 300 eV - Elektronen sind für Abschätzungen ausreichend.

In das reziproke Gitter der 111-Au-Oberfläche - Schnittebene mit den Richtungen  $[01\bar{1}]^*$  bzw.  $[111]^*$  - Bild 35 - sind für die einzelnen Energien bzw. Wellenlängen die entsprechenden Ewaldkreise eingezeichnet; die um eine Gittereinheit verschobene Parallelebene ist zusätzlich angedeutet. Die dreidimensionalen Gitterpunkte werden von den Ewaldkreisen nicht oder nur ungenau erfaßt. Trotzdem werden gute LEED-Diagramme beobachtet; dies bedeutet: nur geringe Eindringtiefe der Elektronen, Beugung hauptsächlich am zweidimensionalen Oberflächengitter und damit stabförmiges reziprokes Gitter. Reflexunschärfen - diese werden besonders bei niedrigen Elektronenenergien beobachtet - sind möglicherweise auf Störungen der Gitterperiodizität zurückzuführen; quantitative Untersuchungen des Reflexprofils wurden für diese Fläche jedoch nicht durchgeführt.

Neben den Intensitätsmaxima - zur Überprüfung der Zulässigkeit von Abschätzungen nach der kinematischen Beugungstheorie - interessieren vor allem die Minima der Intensitätskurve bzw. -Fläche <sup>+)</sup> . In den Intensitätsminima sollte sich der Einfluß

---

<sup>+)</sup>  Fläche wegen der Abhängigkeit  $I$  (Streuwinkel  $\Theta$ ,  $E_p$ ).

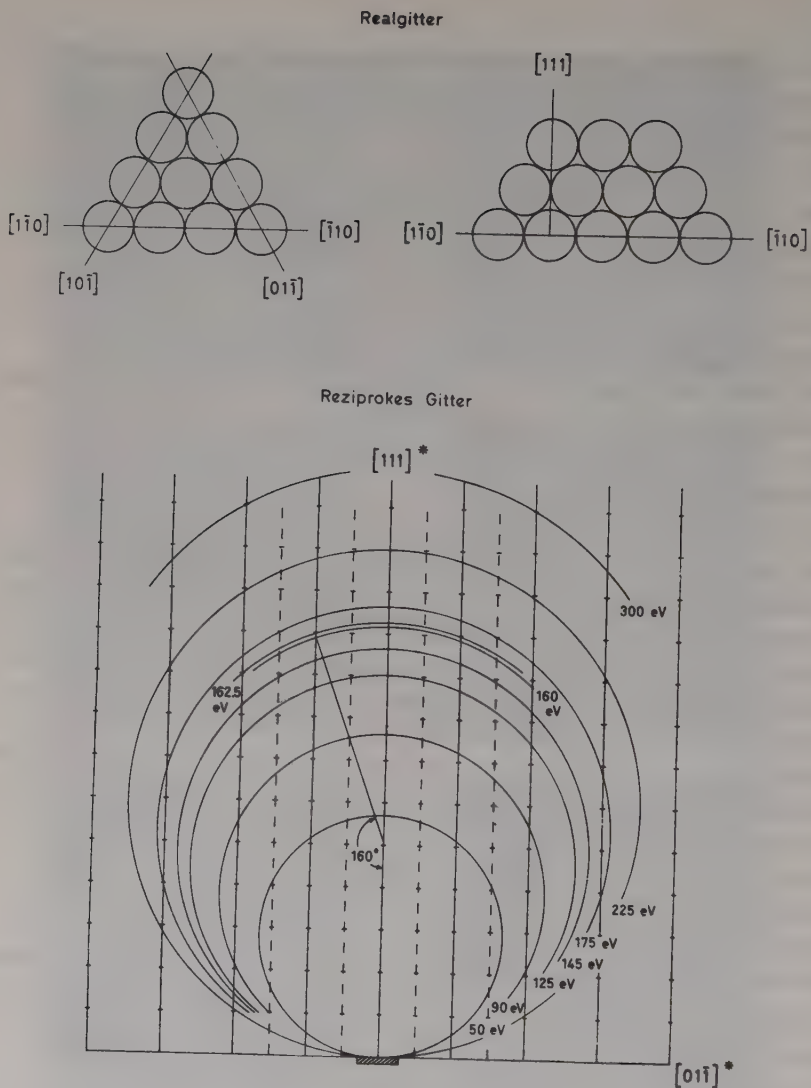


Bild 35: Atomanordnung in der 111-Au-Oberfläche und zugehöriges reziprokes Gitter. Die Ewaldkreise entsprechen den Elektronenenergien der Beugungsdiagramme in Bild 34.

des differentiellen Wirkungsquerschnitts (DWQ)  $\sigma(\Omega)$ , und damit, wegen  $\sigma(\Omega) d\Omega = |f(\theta)|^2 d\Omega$ , auch des atomaren Streufaktors auswirken, d.h. wenn nach der kinematischen Theorie Intensitätsmaxima erwartet werden, tatsächlich jedoch Intensitätsminima auftreten. Solche Minima der Intensität erscheinen in der qualitativen Intensitätskurve der 111-Fläche für  $\langle 10 \rangle$ -Reflexe <sup>+)</sup>  bei Primärenergien der Elektronen von  $E_p \approx 105 - 110$  eV und einem Streuwinkel  $\theta$  von  $156^\circ$  bzw  $E_p \approx 160 - 165$  eV und einem Streuwinkel von  $160^\circ$  sowie für  $\langle 20 \rangle$ -Reflexe bei  $E_p = 300$  eV und  $150^\circ$ .

Ein Vergleich mit Streuexperimenten langsamer Elektronen am Quecksilber-Dampfstrahl, - Quecksilber ( $Z = 80$ ) kann in erster Näherung mit Gold ( $Z = 79$ ) verglichen werden, da eine Erhöhung der Kernladungs-Zahl  $Z$  um eine Einheit nur eine Verschiebung der Maxima bzw. Minima der betreffenden Kurve um  $1^\circ$  nach höheren Streuwinkeln bewirkt [44] - zeigt Minima des differentiellen Wirkungsquerschnitts bei Elektronen-Energien von 100 eV und Streuwinkeln zwischen  $120^\circ$  und  $160^\circ$ , für 150 eV zwischen  $80^\circ$  und  $100^\circ$  bzw.  $150^\circ$  und  $170^\circ$ , sowie für 300 eV bei  $120^\circ$  bzw.  $150^\circ$  - Bild 36, d.h. ein Einfluß des DWQ ist eindeutig vorhanden. In der Tabelle 2 sind die einzelnen Werte nochmals zusammengefaßt.

Dieses Ergebnis, hier zunächst auf rein qualitative Aussagen bzw. Abschätzungen gegründet, wird im späteren Kapitel über die 100-Au-Oberfläche durch Intensitätsmessungen in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel und der Primärenergie gestützt.

In diesem Zusammenhang ist nicht nur der Rückstrahlfall interessant; eine Überprüfung der Auswirkung des DWQ auf die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen erfordert, neben einer Variation der Primärenergie, auch die Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Intensitätskurve.

---

<sup>+)</sup>  zweidimensionale Indizierung

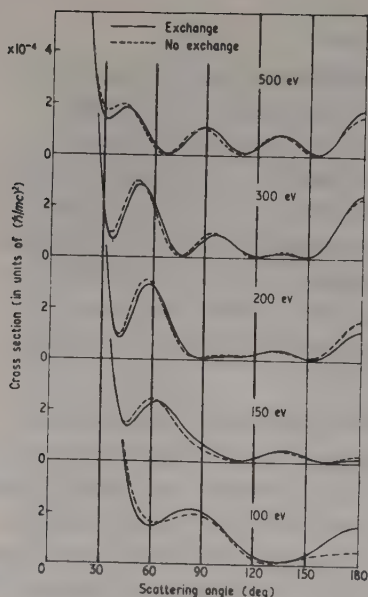


Bild 36: Differentieller Wirkungsquerschnitt von Quecksilber.

(Der Arbeit von W.Eckstein [44] entnommen)

Tabelle 2: Extremwerte der Intensitätskurve  $I(E_p)$  für Au  $111$

| Reflex | Maxima<br>nach kine-<br>mat. Theorie | Intensitätsminima<br>aus dem Experi-<br>ment mit Au.Z = 79 |             | Intensitätsminima<br>des DWQ [44] für<br>Hg. Z = 80 |                         |
|--------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|
|        | Energie [eV]                         | Energie<br>[eV]                                            | Streuwinkel | Energie<br>[eV]                                     | Streuwinkel             |
| <10>   | 105 - 110                            | 105 - 110                                                  | $156^\circ$ | 100                                                 | $120^\circ - 160^\circ$ |
| <10>   | 162.5                                | 160 - 165                                                  | $160^\circ$ | 160                                                 | $150^\circ - 170^\circ$ |
| <20>   | 300                                  | 300                                                        | $150^\circ$ | 300                                                 | $150^\circ$             |

Die Beugungsuntersuchungen wurden daher auch auf den schrägen Einfall des Primärstrahls auf die Goldoberfläche ausgedehnt, Bild 37a - f.

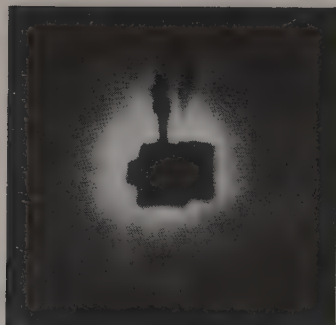
Hierbei wird der Einfluß des DWQ wieder deutlich. In den Beugungsdiagrammen - 300 eV - Elektronenenergie, Einstrahlwinkel  $\vartheta_0 = 20^\circ$  bzw.  $30^\circ$  oder Streuwinkel  $\theta = 40^\circ$  bzw.  $60^\circ$  - ist die Abhängigkeit der Intensität des OO-Strahls eindeutig zu erkennen : geringe Intensität des OO-Reflexes bei  $40^\circ$ -Streuwinkel entsprechend dem Minimum, der DWQ-Kurve in Abhängigkeit vom Streuwinkel bei  $35^\circ$  bzw. erhöhte Intensität des direkt reflektierten Strahls bei  $30^\circ$  - Einstrahlwinkel entsprechend dem Maximum des DWQ bei  $55^\circ$ -Streuwinkel.

Diese Abhängigkeit ist analog für weitere Maxima bzw. Minima der DWQ-Kurve auch in den Reflexen erkennbar. Mit abnehmendem Einstrahlwinkel tritt eine Zunahme der gestreuten Intensität ein, entsprechend dem steilen Anstieg des DWQ bei kleinen Streuwinkeln - Bild 37 d,e,f.

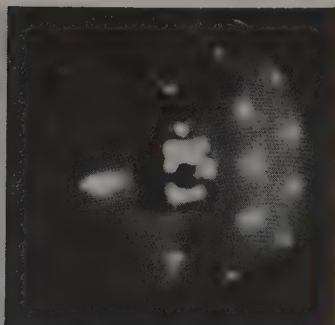
Beugungsdiagramme wurden bis zu einem Einstrahlwinkel von  $\vartheta_0 = 5^\circ$  und einer Primärenergie von 50 eV beobachtet. Damit wurde erstmals der gesamte reziproke Halbraum über der Goldoberfläche in die Beugungsuntersuchungen mit niederenergetischen Elektronen einbezogen.

Intensitätsmessungen sowohl als Funktion des Einstrahlwinkels als auch der Primärenergie sind ohne Einschränkung möglich.

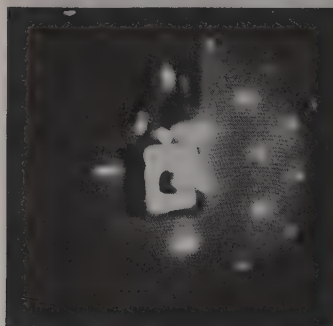
Primärenergien von 50 eV stellen keine untere Grenze dar. Beugungsexperimente mit schräg einfallendem Primärstrahl erfordern - im Vergleich zur Rückstrahl-LEED-Anordnung - besonders gute Justierungen des Kristalls bzw. des Elektronen-Strahls. Bereits kleine, nicht kompensierte, äußere Magnetfelder erschweren diese Justierung erheblich. Da keine empfindliche Magnetfeld-Sonde zur Verfügung stand, konnte die Kompensation des äußeren Erdmagnetfeldes nur ungenügend mit Permanentmagneten in speziellen und empirisch gefundenen Lagen erreicht werden.



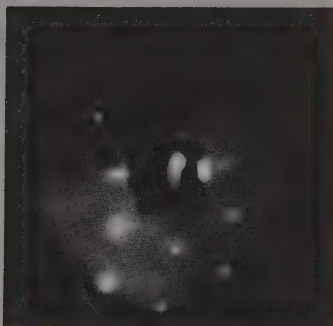
a : 300 eV  $\varphi_0 = 90^\circ$



b : 300 eV  $\varphi_0 = 30^\circ$



c : 300 eV  $\varphi_0 = 20^\circ$



d : 250 eV  $\varphi_0 = 10^\circ$



e : 100 eV  $\varphi_0 = 10^\circ$



f : 50 eV  $\varphi_0 = 5^\circ$

Bild 37: Beugungsaufnahmen der 111-Au-Oberfläche  
Einstrahlwinkel variiert.

Für Primärenergien unter 50 eV war diese Art der Magnetfeldkompensation nicht ausreichend; Feldverzerrungen führten zu unsymmetrischen Beugungsbildern. Erhebliche Schwierigkeiten treten auch bei der Justierung des Primärstrahls für Einstrahlwinkel unter  $\vartheta_0 = 10^\circ$  auf; merkliche Strahlablenkungen sind nur bei exakter Kompensation aller noch vorhandenen magnetischen Restfelder zu vermeiden.

## 6.2 Beugungsversuche mit Elektronenenergien $E_p > 400$ eV bis 1500 eV

Mit zunehmender Energie der einfallenden Elektronen wird die Intensität der normalen Einkristall-Reflexe - entsprechend der Wellenlängenabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors - geringer. Gleichzeitig tritt eine wachsende Strukturierung des ursprünglich gleichmäßig diffusen Untergrundes ein; kreis- und streifenförmige Helligkeitsunterschiede, sowie Kikuchi-Diagramme, werden sichtbar - Bild 39a - f.

Kikuchi-Diagramme - Linien, Bänder, Enveloppen - wurden bei LEED-Experimenten wiederholt beobachtet, z.B. bei der (100)-Spaltfläche von Lithiumfluorid [32] bzw. Seite 48, bei der (110)-Oberfläche von Nickel [45] und bei der Wolfram (110)-Fläche [46]; Gold-Diagramme sind bislang nicht publiziert.

Das Auftreten von Kikuchi-Linien bei der Beugung hochenergetischer Elektronen - 50 bis 100 keV-Energie - an sehr perfekten Einkristallen ist bekannt und wird mit der Anregung von inneren Kugelwellen durch die von außen einfallende ebene Welle erklärt, d.h. Kikuchi-Diagramme sind ein Effekt sekundärer Elektronen-Emission; sie kommen durch inelastisch, jedoch nur mit geringen Energieverlusten, an den Gitterbausteinen gestreute Elektronen zustande. Diese Streuung ist inkohärent; weder zwischen den einzelnen Streuwellen noch zwischen diesen

und der Primärwelle bestehen Phasenbeziehungen |47||48|.

Zur vollen Erklärung dieser Effekte ist die Anwendung des Reziprozität-Satzes <sup>+)</sup> der Optik in erweiterter Fassung, sowie eine dynamische Theorie der Elektronenbeugung notwendig; |49||50||51|; eine Theorie der Kikuchi-Diagramme unter Berücksichtigung der Absorption von Elektronenwellen im Kristall - diese ist besonders bei der Beugung langsamer Elektronen von Bedeutung und nicht vernachlässigbar - ist noch nicht formuliert.

Auch die Ursache der Entstehung innerer "Strahlungsquellen" - Mehrfachstreuung, thermische Streuung d.h. Phonon-Elektron-Wechselwirkungen sowie Plasmaanregungen kommen in Frage - ist bislang ungeklärt und Gegenstand zahlreicher Vermutungen |46||47||50|.

Daher soll hier nur eine Beschreibung der Erscheinung von Gold-Kikuchi-Diagrammen erfolgen.

Der Zusammenhang des reziproken Gitters mit der Beugungsgeometrie der LEED-Anordnung, sowie eine Erklärung für die Entstehung von Kikuchi-Diagrammen nach der kinematischen Theorie ist in Bild 38a,b dargestellt.

Zunächst wird eine Kugelwelle mit der Wellenlänge  $\lambda$  im Kristallinnern vorausgesetzt; die einzelnen Wellennormalen bilden im reziproken Gitter eine Kugel um den Mittelpunkt O mit dem Radius  $\frac{1}{\lambda}$ . Aus der Ewaldschen Konstruktion folgt nun, daß alle einfallenden Wellen  $\gamma_0$  bzw. reflektierten Wellen  $\gamma$  auf einem Doppelkegel <sup>++)</sup> liegen, welcher durch Drehung von  $\gamma_0$  und  $\gamma$  um

<sup>+)</sup>  Nach dem Reziprozität-Satz entspricht einer Strahlungsquelle im Außenraum eine gleiche im Kristallinnern; die Strahlung der inneren Quelle hat dabei Primärenergie d.h. elastische Streuung wird vorausgesetzt.

<sup>++)</sup> Kossel-Kegel: positiver Halbkegel mit  $\gamma$ , negativer Halbkegel mit  $\gamma_0$  als Begrenzung.

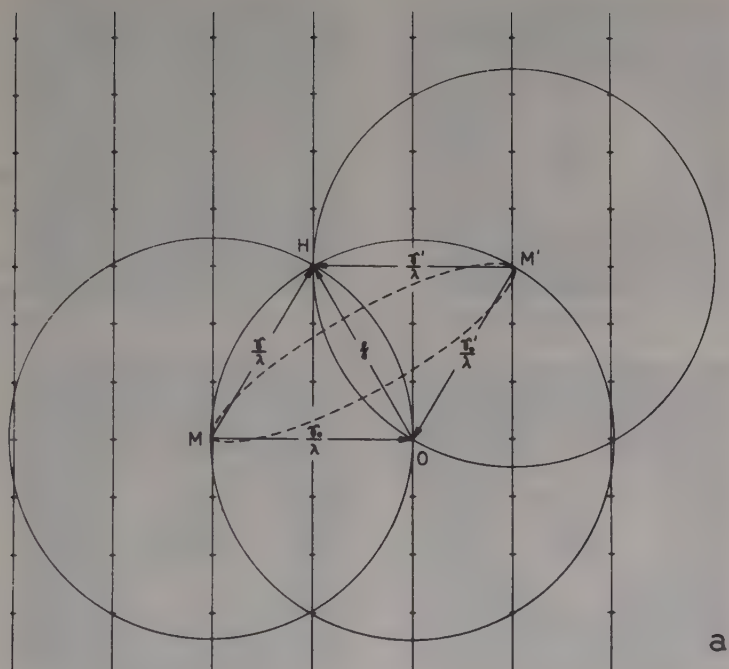


Bild 38a: Ewaldsche Konstruktion der Beugung von Kugelwellen

den Vektor  $\vec{f}$  entsteht. Der Beugungsreflex einer Ebene ist daher bei einer halbkugelförmigen Registrierfläche um O als Mittelpunkt ein Kreis, bzw. ein Kreisausschnitt, wenn der Öffnungswinkel des Leuchtschirms begrenzt ist. Dieser Fall wird in Bild 38b deutlich. Das gesamte Beugungsdiagramm wird durch ein System von Kreisen und Linien dargestellt. Solche Liniensysteme sind in den Leuchtschirmaufnahmen <sup>+)</sup> , Bild 39a - f,

+) In der positiven Reproduktion sind einige im photographischen Negativ vorhandene Details verlorengegangen.

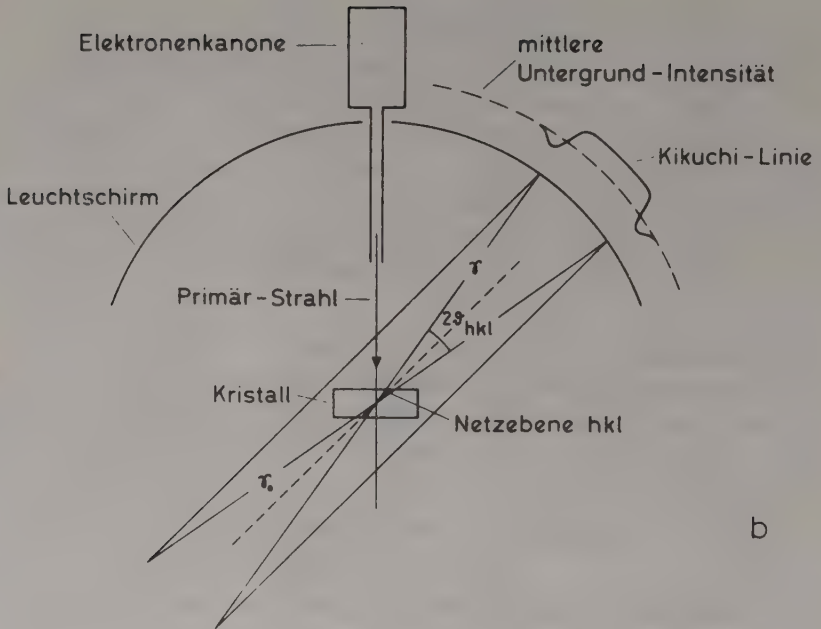


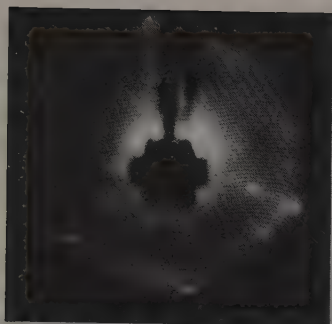
Bild 38b: Zum Nachweis der Kikuchi-Diagramme benutzte Beugungsanordnung

eindeutig erkennbar.

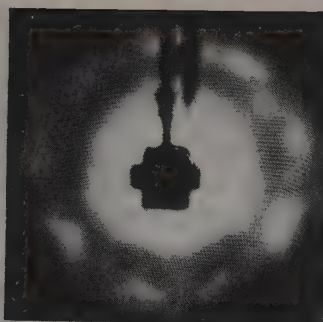
Neben den schmalen und breiten Band-Strukturen des Untergrundes, treten bei Primärenergien über 1000 eV zusätzlich kreisförmige Beugungseffekte auf - Bild 39f.

Diese, erstmals von Shinohara bei der Beugung mit schnellen Elektronen beobachteten, Kreise [52] entstehen durch Scharen von Enveloppen - parabelförmigen Linienreflexen - welche jeweils wieder Einhüllende einer Schar von Kikuchilinen sind.

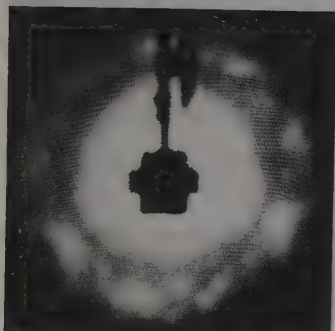
Auf eine Indizierung der Linien - aus dem Öffnungswinkel der



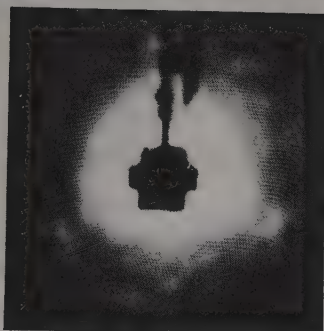
a : 420 eV



b : 900 eV



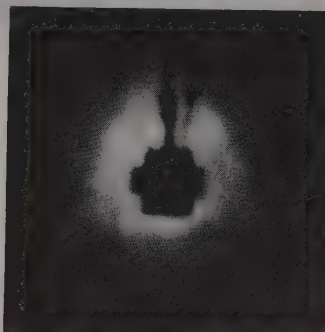
c : 1000 eV



d : 1150 eV



e : 1200 eV



f : 1500 eV

Bild 39: Aufnahmen von Kikuchi-Diagrammen. Beugung an der 111-Au-Oberfläche

Kreise bzw. der Bandbreite wäre dies mit Hilfe der Bragg-Gleichung möglich [53] - und einen Vergleich der gemessenen Linienbreiten mit den theoretisch zu erwartenden Werten wurde verzichtet; die Unschärfe der Linien sowie ihre nur geringe Intensität lassen zu große Meßfehler erwarten.

Nach der Beobachtung von Kikuchi-Diagrammen ist die Annahme von Strahlungsquellen im Kristallinnern zulässig. Die Intensität der Diagramme ist dabei vom Einfallswinkel des Primärstrahls abhängig und nimmt ein Maximum an, wenn der einfallende Strahl parallel zu dichtest gepackten - also niedrig indizierten - Netzebenen im Kristall ist [54][55], d.h. die Anregungswahrscheinlichkeit der "inneren Strahlungsquelle" ist orientierungsabhängig.

Hieraus läßt sich der Einfluß eines atomaren Streufaktors herleiten [46].

Zur Lösung dieser Fragen wären jedoch quantitative Messungen der Intensitätsprofile von Kikuchi-Linien und -Bändern in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel erforderlich; eine Interpretation der Ergebnisse müßte dann im Rahmen einer dynamischen Theorie, möglichst unter Berücksichtigung der Absorption von Elektronen, erfolgen.

### 6.3 Hexagonale Überstruktur nach Kristall-Temperatur

Bei allen bisher beschriebenen Untersuchungen befand sich die Kristalloberfläche auf Raumtemperatur; außer der Temperatur bei maximal 250°C im Anschluß an die Reinigung durch Ionenbeschuß war der Kristall keiner weiteren Temperatur-Behandlung ausgesetzt.

Für die Lösung spezieller Fragen, z.B. die Bestimmung der Schwingungsamplituden von Oberflächenatomen oder strukturellen Phasenübergängen sowie der Ermittlung von Fehlordnungen in der Ober-

fläche, ist zusätzlich die genaue Kenntnis des thermischen Verhaltens der Oberfläche notwendig, da diese Beugungsuntersuchungen entweder bei erhöhten Temperaturen oder im Anschluß an eine Temperatur-Behandlung erfolgen.

Von wesentlicher Bedeutung ist dabei der Temperatur-Bereich, in dem die Oberflächenstruktur stabil bleibt, d.h. keine Überstrukturen auftreten. Nur dann sind sichere Aussagen möglich. Zusätzliche Überstrukturen erschweren die Interpretation erheblich, da im allgemeinen systematisch angelagerte Verunreinigungen in der Oberfläche nur schwer von echten Überstrukturen des Kristalls zu unterscheiden sind.

Die bislang empfindlichste Methode der Identifizierung von Fremdatomen - die Energieanalyse zurückgestreuter Elektronen d.h. Auger-Spektroskopie - versagt bei Verunreinigungskonzentrationen von weniger als 1 ppm.

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der 111-Gold-Oberfläche wurde generell folgendes Verfahren angewendet:

Nach der Reinigungsprozedur - Ionenbeschuß, gefolgt von 20 Stunden Temperung bei  $200^{\circ}\text{C}$  - begann die eigentliche Temperaturbehandlung. Eine Stunde nach Erreichen der Gleichgewichtstemperatur - diese hatte sich jeweils 15 min nach Heizbeginn eingestellt - wurde die Temperung unterbrochen, der Kristall auf Raumtemperatur abgekühlt und die Oberfläche im Beugungsversuch unter Variation der Primärenergie der Elektronen von 50 - 300 eV untersucht. Darauf folgte dann die nächste Heizperiode bei gleicher Temperatur jedoch nun für die Dauer von 2 Stunden, d.h. auf jede Zwischenuntersuchung folgt ein Heizzyklus von der doppelten Dauer des vorangegangenen. Die längste Temperungs-Zeit betrug 32 Stunden; die Gesamtzeit eines Temperatur-Versuchs damit 63 Stunden. Traten nach der 32-Stunden-Temperung keine Veränderungen im Beugungsbild auf, wurde die Oberfläche für diese Temperatur als stabil angenommen. In dieser Weise wurde der Temperaturbereich von  $250^{\circ}\text{C}$  bis  $800^{\circ}\text{C}$  mit

zunächst jeweils um  $50^{\circ}\text{C}$  erhöhter Temperatur untersucht; im Übergangsbereich der Bildung von Zusatzreflexen wurde die Temperatur dann um jeweils  $5^{\circ}\text{C}$  variiert. Bei allen Versuchen war das Vakuum besser als  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr.

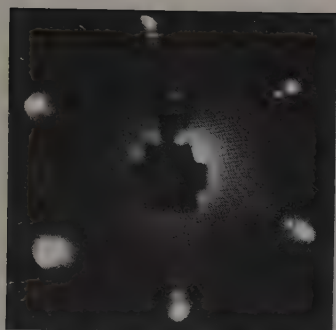
Wiederholt notwendige Reinigungen der Oberfläche wurden nach Abschluß eines vollständigen Heizversuchs vorgenommen. Bis zu einer Temperatur von  $550^{\circ}\text{C}$  wurden im Beugungsbild der 111-Fläche keine zusätzlichen Reflexe beobachtet. Die Beugungsdiagramme sind kontrastreich und weitgehend frei von inkohärentem Untergrund, so daß eine saubere Oberfläche angenommen werden darf.

Nach 16 Stunden Temperung bei  $580^{\circ}\text{C}$  sind zusätzliche Reflexe in hexagonaler Anordnung zu erkennen, - Bild 40a - f. Die Zusatzreflexe liegen innerhalb des hexagonalen Rings der Grundgitterreflexe, d.h. die Überstruktur besitzt eine größere Gitterkonstante. Überstruktur- wie Grundgitterreflexe sind begleitet von Satellitenreflexen stark abfallender Intensität, ebenfalls in hexagonaler Anordnung; es liegt also das typische Beugungsdiagramm von zwei übereinanderliegenden hexagonalen Netzen unterschiedlicher Gitterkonstanten vor [56] [57]. Dieses Beugungsbild wird bis zur maximal angewendeten Temperatur von  $800^{\circ}\text{C}$  beobachtet; dieser spezielle Oberflächen-Zustand konnte thermisch nicht beeinflußt werden. Das Diagramm der Grundstruktur war erst nach Entfernen der obersten Atomlagen durch Ionenbeschuß wieder vorhanden.

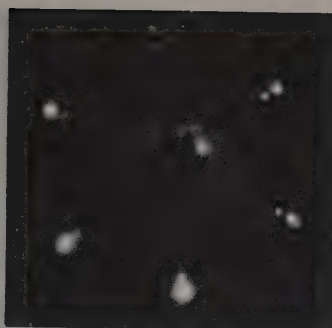
Die hexagonale Überstruktur wurde mehrfach im Anschluß an eine Ionenreinigung reproduziert.

Geschlossene Beugungsringe - nach Langzeit-Temperung bei  $800^{\circ}\text{C}$  von Fedak und Gjostein [36] beobachtet - wurden hier nicht gefunden.

Unter der Voraussetzung, daß die Hauptreflexe die unveränderte Grundgitter-Periodizität der 111-Fläche wiedergeben, liefert eine Gitterkonstanten-Bestimmung für die Überstruktur den Wert



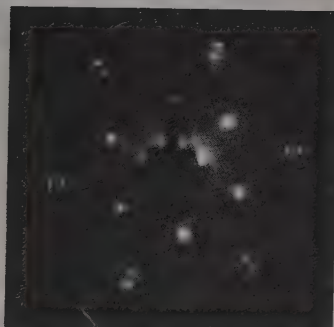
a : 40 eV



b : 50 eV



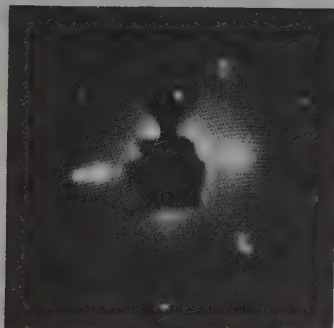
c : 70 eV



d : 155 eV



e : 205 eV



f : 100 eV  $\psi_0 = 80^\circ$

Bild 40: Überstruktur der 111-Au-Oberfläche nach Kristalltemperung

$$a_0 = 3,22 \text{ \AA}.$$

Eine Verringerung der Gitterperiode in der z-Richtung - normal zur Oberfläche - um nur  $0,1 \text{ \AA}$  - dies entspricht einer Veränderung des ursprünglichen Parallelabstandes der Schichten von  $2,49 \text{ \AA}$  auf  $2,39 \text{ \AA}$  um etwa 4 % - genügt, um diese Gitteraufweitung in der obersten Atomlage hervorzurufen.

Die Unschärfe der Hauptreflexe in radialer Richtung deutet auf eine zusätzliche Zwischenschicht mit gestörter Gitterperiode. Eine Abschätzung der Intensitätsverhältnisse bzw. Reflexprofile aus den Beugungsdiagrammen ist kaum möglich, da zur Erkennung der Satellitenreflexe mehrfache Überbelichtung der Aufnahmen notwendig war; die Hauptreflexe sind dadurch verbreitert.

Mit wachsender Primärenergie der eingestrahlten Elektronen wird der Oberflächenanteil im Beugungsbild vom Raumgittereffekt überdeckt; die Reflexe erscheinen merklich schärfer.

Jede Erklärung dieser hexagonalen Überstrukturen beruht jedoch vorerst auf Spekulationen.

Einmal ist der Reinheitsgrad der Oberfläche unbekannt; Untersuchungen der 111-Gold-Fläche mit Überstrukturen durch Auger-Spektroskopie fehlen bislang.

Andererseits ist die Anwendung existierender dynamischer Beugungstheorien im Sinne einer echten Strukturanalyse, d.h. der Bestimmung von Atomlagen, selbst wenn exakte Intensitätsmessungen vorlägen, derzeit wenig erfolgversprechend. Strukturprobleme dieser Art sind mit LEED erst lösbar, wenn größere Kenntnisse in der Analyse einfacher Grundstrukturen der Oberfläche vorliegen.

Für solche Untersuchungen dürfte die relativ stabile 111-Gold-Oberfläche besonders geeignet sein.

## 7. Die 100-Gold-Oberfläche

Die 100-Gold-Oberfläche besitzt mit  $12 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\cdot \text{cm}^{-2}$  die nach der 111-Fläche nächst dichteste Packung.

Aus der kubisch flächenzentrierten Struktur des Goldkristalls, mit der Gitterkonstanten  $a_0 = 4,08 \text{ \AA}$ , folgt eine quadratische Einheitsmasche der Oberfläche - in der üblichen zweidimensionalen Aufstellung - mit der Kantenlänge  $a = 2,88 \text{ \AA}$ .

Beugungsdiagramme dieser Oberflächen-Struktur - mit typischen  $(1 \times 1)$ -Reflexanordnungen - werden jedoch nur in einem engen thermischen Stabilitätsbereich beobachtet.

LEED-Untersuchungen nach einer Temperung der 100-Gold-Fläche zeigen Umlagerungen der Oberflächenatome gegenüber der Atomordnung des darunterliegenden Kristalls.

Die entstandene  $(5 \times 1)$ -Überstruktur - welche ähnlich auch bei anderen Edelmetallen, wie Platin und Iridium, beobachtet wird - kann mit einer hexagonalen Atomanordnung auf der Oberfläche erklärt werden.

Ob eine echte Gold-Überstruktur oder eine Verunreinigung der Oberfläche vorliegt, ist bislang nicht eindeutig geklärt.

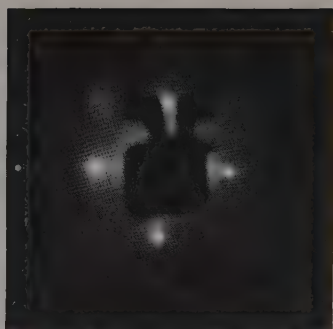
Die 100-Gold-Oberfläche wurde zunächst mit LEED in Abhängigkeit von der Primärenergie, des Einstrahlwinkels und der Temperatur untersucht. Unter eindeutig definierten Bedingungen wurden dann - an einer sauberen und Überstruktur-freien Oberfläche - Intensitätsmessungen zur Ermittlung des Einflusses eines atomaren Streufaktors durchgeführt.

### 7.1 Saubere 100-Gold-Oberfläche

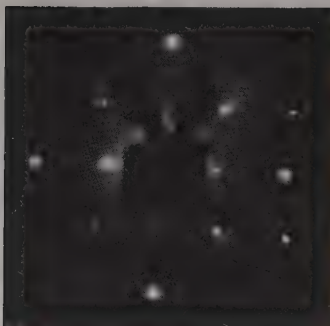
Nach Ionenbeschuss, gefolgt von zwanzig Stunden Temperung bei max.  $100^\circ\text{C}$ , werden typische Beugungsdiagramme der sauberen



a : 65 eV



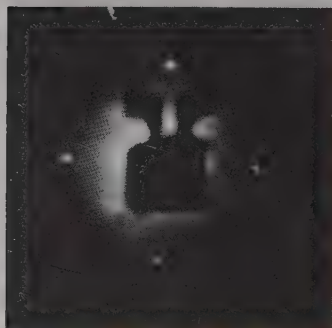
b : 115 eV



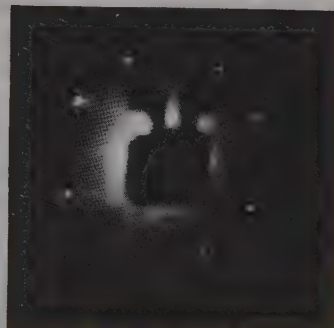
c : 160 eV



d : 175 eV



e : 260 eV



f : 300 eV

Bild 41: Beugungsdiagramme der sauberen 100-Au-Oberfläche

100-Au-Oberfläche beobachtet.

Die Aufnahmen - Bild 41a - f - eine Auswahl aus einer Serie, die mit 5 V-Unterschieden in der Primärenergie aufgenommen wurde - repräsentieren wieder in guter Näherung einen Teil der Maxima der experimentellen Intensitätskurve  $I(E)$ .

Die Diagramme zeigen nur Grundgitterreflexe mit der erwarteten vierzähligen Symmetrie der 100-Ebene; der Kontrast, die Schärfe der Reflexe sowie das Fehlen zusätzlicher Überstrukturen kennzeichnen eine im wesentlichen geordnete Oberfläche, ohne merkliche Verunreinigung durch Fremdatome.

Eine Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Reflexlagen und den geometrischen Daten der Beugungsanordnung ergibt die Werte  $a = (2,8 \pm 0,2) \text{ \AA}$  für den Abstand zweier nächster Atome d.i. die zweidimensionale Einheitszelle der 100-Au-Oberfläche, und  $a_0 = (4,0 \pm 0,3) \text{ \AA}$  für die kubische Gitterkonstante des Goldes <sup>+)</sup> ; genauere Werte sind aus den vorliegenden LEED-Aufnahmen - wegen des unbekannten Einflusses vorhandener Fremdfelder - nicht zu erwarten.

In das reziproke Gitter der 100-Fläche - Schnittebene mit den Richtungen  $[110]^*$  bzw.  $[001]^*$  - Bild 42 sind wieder für die einzelnen unkorrigierten Energien bzw. Wellenlängen die entsprechenden Ewaldkreise eingezeichnet.

Die experimentell ermittelten Intensitätsmaxima sind für den Rückstrahlfall - ähnlich wie bei der 111-Fläche - keine Lösungen der Ewaldschen Konstruktion; auch die Einführung eines inneren Potentials ergibt keine bessere Übereinstimmung.

Die üblicherweise benutzte Beziehung zur Ermittlung der de Broglie-Wellenlänge ist durch das energieabhängige innere Potential  $V_0$  - hier der Einfachheit halber für Gold konstant mit 15 V angenommen - und durch die Differenz der Austrittsarbeiten

---

<sup>+)</sup>  genaue Werte aus Röntgendaten:  $a = 2,88 \text{ \AA}$ ,  $a_0 = 4,08 \text{ \AA}$

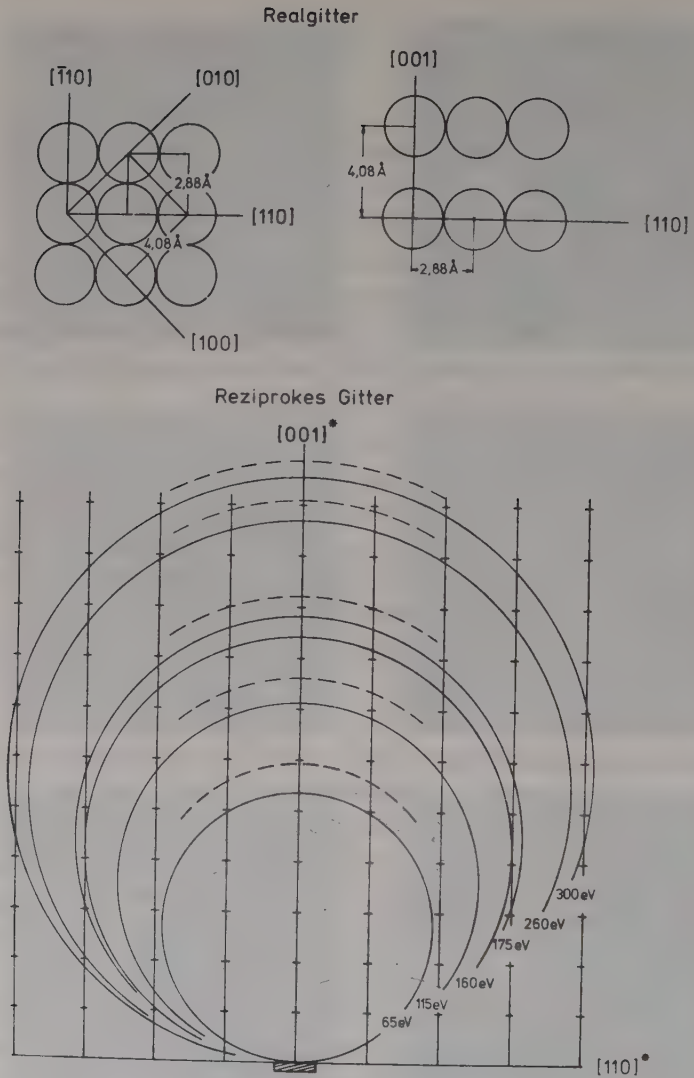


Bild 42: Atomanordnung in der 100-Au-Oberfläche und das zugehörige reziproke Gitter. Die Ewald-Kreise entsprechen den Elektronen-Energien der Beugungsdiagramme in Bild 41.

$V_K$  zwischen Kathode und Kristalloberfläche zu korrigieren; die exakte Formel für die Wellenlänge lautet dann:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150,4}{E_p + V_o - V_K}}$$

mit  $E_p$  = Primärenergie in Volt

$V_o$  = inneres Potential; für Gold ist  $V_o \approx 15$  V |58|

$V_K = \phi_{\text{Kristall}} - \phi_{\text{Kathode}}$ ; mit  $\phi_{\text{Gold}} = 4,71$  V |6|

und  $\phi_{\text{Wolfram}} = 4,53$  V |6|

Die Ewaldkreise für die korrigierten Wellenlängen sind im reziproken Gitter zusätzlich angedeutet (unterbrochene Kreise in Bild 42). Dabei wurde nur die Korrektur mit dem inneren Potential durchgeführt; die Austrittsarbeiten wurden wegen ihres nur geringfügigen Einflusses nicht berücksichtigt - Bild 42.

Einwandfreie Beugungsdiagramme konnten im Energiebereich von 50 bis 300 eV bei Einstrahlwinkeln von  $2^\circ$  bis  $90^\circ$  - gemessen zur Oberfläche - beobachtet werden; für Primärenergien unter 50 eV ist das verwendete LEED-Diffraktometer mit beweglicher Kanone aus technischen Gründen nicht geeignet: Feldverzerrungen im Beugungsraum durch die spezielle Bauart <sup>+)</sup>  der Anordnung sind nicht zu kompensieren.

Unter UHV-Bedingungen ist diese Oberflächenstruktur während mehrerer Tage und bis zur Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  stabil. Die Verminderung der Reflexintensitäten bei gleichzeitiger Zunahme der Untergrundhelligkeit durch die ungeordnete und auch im UHV nicht völlig vermeidbare Adsorption von Restgasen, ist die einzige feststellbare Veränderung des Beugungsdiagramms; zusätzliche Überstrukturen treten in diesem Stabilitätsbereich nicht auf.

<sup>+)</sup>  Eine verbesserte Ausführung des Diffraktometers mit kompletten Leuchtschirm und einer 4-Gitter-Anordnung befindet sich im Aufbau.

## 7.2 Die Überstruktur der 100-Gold-Oberfläche

Die Feststellung unterschiedlicher Atomanordnungen in der Oberfläche gegenüber der Struktur des Kristallinnern, ist ein wesentliches Ergebnis der LEED-Untersuchung von Edelmetall-Oberflächen. Beugungsdiagramme dieser Flächen zeigen zusätzliche Reflexe, welche den, auf Grund der bekannten Kristallstruktur erwarteten Interferenzen, überlagert sind; die Einheitsmasche der Überstruktur hat die mehrfache Größe der Grundgitter-Einheitszelle.

Diese Oberflächenzustände haben begrenzte Stabilitätsbereiche; der Übergang von einer strukturellen Phase in die andere wird nur unter speziellen und von der Oberflächenorientierung abhängigen Temperungs-Bedingungen beobachtet.

Die erhöhten Schwingungsamplituden der Oberflächenatome im Vergleich zu den Atomen im Kristallinnern, die geringere Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion und die damit verbundene erhöhte Wahrscheinlichkeit für Platzwechselvorgänge lassen dieses Verhalten erwarten.

Komplexe Überstrukturen werden bei der 100- und in besonderem Maße bei der 110-Gold-Oberfläche gefunden.

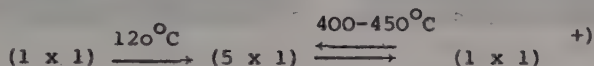
Die sogenannte (5 x 1)-Überstruktur der 100-Gold-Oberfläche tritt entweder bereits während der Reinigung durch Ionenbeschuss auf - sofern die Beschussparameter ungünstig gewählt sind - oder im Anschluß an eine Temperung bei über 120°C; zur vollen Ausbildung der Überstruktur ist dabei eine Temperungszeit von 6 Stunden bei 120°C bzw. von nur 1 Stunde bei 200°C notwendig - Bild 43.

Diese Struktur ist durch thermische Behandlung - die höchste angewendete Temperatur betrug 800°C - nicht zu beseitigen; die Grundstruktur kann erst nach Entfernen der umgeordneten obersten Atomlagen durch Ionenbeschuss wieder beobachtet werden.

Oberhalb einer kritischen Temperatur von 400 - 450°C - eine

genauere Festlegung der Übergangstemperatur war nicht möglich, da das Beugungsdiagramm infolge der Überstrahlung durch den glühenden Kristallhalter kaum noch erkennbar war - verschwinden die Überstrukturreflexe; im Beugungsbild sind nur noch Grundgitterreflexe zu beobachten.

Bei Abkühlung erscheinen die Interferenzen nicht ganzzahliger Ordnung erneut unterhalb der kritischen Temperatur. Für die irreversiblen bzw. reversiblen Struktur-Übergänge der 100-Gold-Oberfläche gilt damit



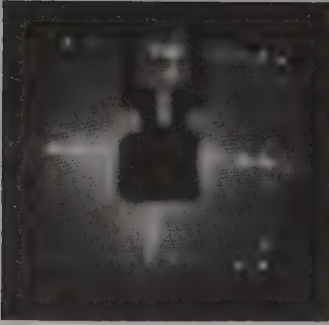
Eine genauere Analyse der Beugungsdiagramme - Bild 43a - e - zeigt, daß die üblicherweise mit Au(100)-5 x 1 bezeichnete Überstruktur - zwei Oberflächen-Domänen mit fünffacher Grundgitterperiode in  $[110]$  bzw.  $[\bar{1}10]$  Richtung und  $90^{\circ}$ -Winkel zwischen den Orientierungen - besser durch Au 100 - 5x ~ 20 beschrieben wird d.i. eine Überstrukturzelle mit fünffacher Grundgitterperiode in der  $[\bar{1}10]$  - und ungefähr zwanzigfacher Periode in der  $[110]$ -Richtung. [59]

Wie die Beugungsdiagramme bei schrägem Einfall des Primärstrahls erkennen lassen - hier wirkt sich die gegenüber der Rückstrahl-anordnung wesentlich erhöhte Auflösung des LEED-Diffraktometers aus -, bestehen die Interferenzen in den Lagen  $(\frac{2}{5}, 0)$ ,  $(\frac{3}{5}, 0)$  und analog  $(0, \frac{2}{5})$ ,  $(0, \frac{3}{5})$  aus zwei Einzel-Reflexen mit dem Abstand  $\frac{2}{20} a$ , Bild 43c - f;  $a = 2,88 \text{ \AA}$  ist die Gitterkonstante der zweidimensionalen Einheitsmasche der Oberfläche.

Triplett-Aufspaltungen einzelner Überstrukturreflexe, welche von Fedak und Gjostein erwähnt werden [59], konnten hier in

---

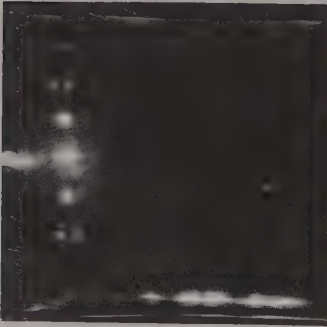
+) Eine ähnliche Umwandlung -  $(2 \times 1) \xrightarrow{420^{\circ}\text{C}} (1 \times 1)$  - wird bei der 110-Gold-Oberfläche beobachtet; eine Serie von Beugungsaufnahmen demonstriert diesen Übergang. s.S.133-135



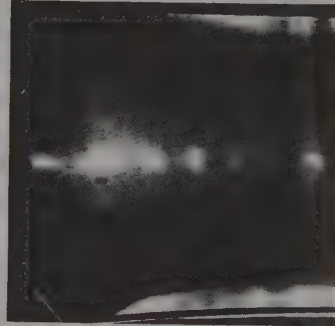
a : 58 eV  $\vartheta_0 = 90^\circ$



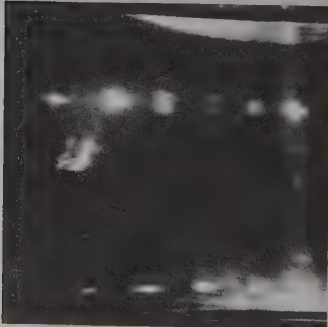
b : 65 eV  $\vartheta_0 = 90^\circ$



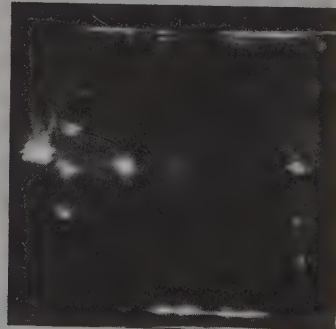
c : 50 eV  $\vartheta_0 = 49^\circ$



d : 50 eV  $\vartheta_0 = 43^\circ$



e : 52.5 eV  $\vartheta_0 = 40^\circ$



f : 50 eV  $\vartheta_0 = 38^\circ$

Bild 43: Überstrukturdiagramme der 100-Au-Oberfläche;  
verschiedene Einstrahlwinkel  $\vartheta_0$  und Primärenergien  $E_p$ .

keinem Fall beobachtet werden.

Zur Erklärung dieser Überstruktur wird in den wenigen bislang über die 100-Gold-Oberfläche erschienenen Publikationen die Bildung einer hexagonalen Atomanordnung in der obersten Atomlage der Oberfläche angenommen [59][60][61]. Bild 44.

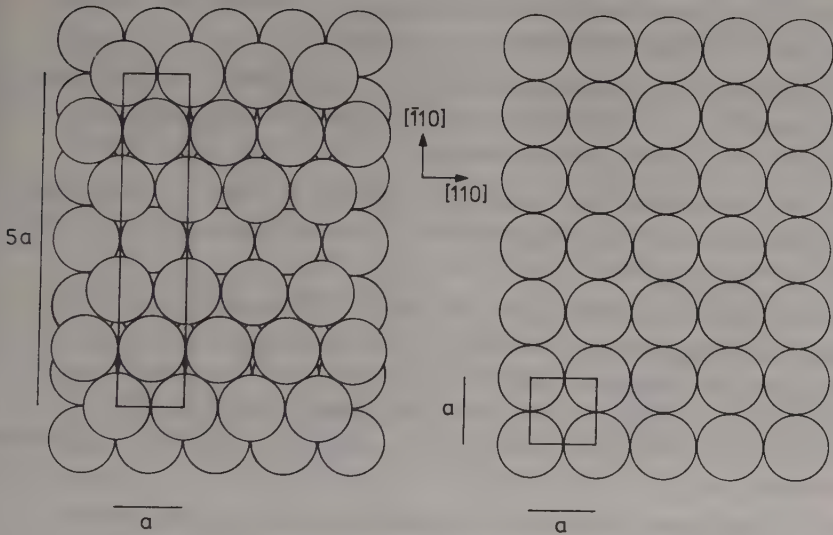


Bild 44: Hexagonale Anordnung der Atome auf dem quadratischen Grundgitter.

Diese Annahme scheint plausibel, besonders nachdem hexagonale Überstrukturen hier erstmals auch auf der 111- und der 110-Au-Oberfläche gefunden werden.

Auf den vorliegenden Beugungsaufnahmen der 100-Fläche im Rückstrahlfall bzw. bei schrägem Einfall des Elektronenstrahls ist die hexagonale Anordnung der Reflexe nicht ohne weiteres zu erkennen; Beugungsdiagramme bei Energien von 200 eV von Fedak

und Gjostein zeigen - bei wesentlich verminderter Reflexauflösung - jedoch deutlich hexagonale Symmetrie der Intensitätsverteilung [59].

Ein Vergleich der Rückstrahl-Beugungsaufnahme einer (5 x 20)-Überstruktur - Bild 43a,b - mit den entsprechenden Atomanordnungen des vierzähligen Grundgitters, der hexagonalen Überstruktur und dem daraus resultierenden reziproken Gitter verdeutlicht den Zusammenhang - Bild 45a,b,c.

Vorausgesetzt die Atomanordnung des quadratischen Grundgitters ist normal, d.h. durch die oberste hexagonale Atomlage nicht beeinflusst, beträgt der Atomabstand  $a = 2,88 \text{ \AA}$  - Bild 45a.

Aus der Vermessung des Beugungsbildes folgt dann - unter Berücksichtigung der Reflex-Aufspaltung - für die hexagonale Schicht ein Atomabstand von  $b = 2,76 \text{ \AA}$ . - Bild 45b.

Nach Fedak und Gjostein [59] hat die Einheitszelle der hexagonalen Oberflächenstruktur dann die Abmessungen  $5 a \times 20 a$ . Bei einem Durchmesser des Goldatoms von  $1,44 \text{ \AA}$  ist eine hexagonale Goldschicht nur möglich, wenn eine Kontraktion des hexagonalen Gitters um 4 % eintritt, d.h. die oberste hexagonale Atomlage ist nicht mehr eben.

Eine Einheitszelle mit den genannten Abmessungen ist jedoch auch unter anderen Voraussetzungen möglich.

Die Annahme originaler Gitterkonstanten in der 100-Gold-Oberfläche ist bislang nicht bewiesen.

Eine Aufweitung der Gitterabstände des quadratischen Netzes um 4 % auf einen Wert von  $a = 3,00 \text{ \AA}$  - entsprechend einer Vergrößerung des Parallelabstandes der obersten Atomlagen um  $0,1 \text{ \AA}$  - ermöglicht eine ebene hexagonale Atomanlagerung mit der arteigenen Gitterkonstanten  $b = 2,88 \text{ \AA}$ . Bild 45d,e.

Die Einheitszelle der Oberflächenstruktur wäre auch hier  $5 a \times 20 a$ , d.h. bei rhombischer Aufstellung des hexagonalen Gitters mit den Seiten  $b = 2,88 \text{ \AA}$  und  $c = 4,98 \text{ \AA}$  entsprechen

wie oben  $5a = 3c$  bzw.  $20a = 21b$ .

Damit würde ein Oberflächengebiet mit hexagonaler Atomanordnung in der obersten Lage, einer quadratischen Zwischenschicht mit aufgeweiteter Gitterkonstante und schließlich die Atomanordnung des Kristallinnern vorliegen.

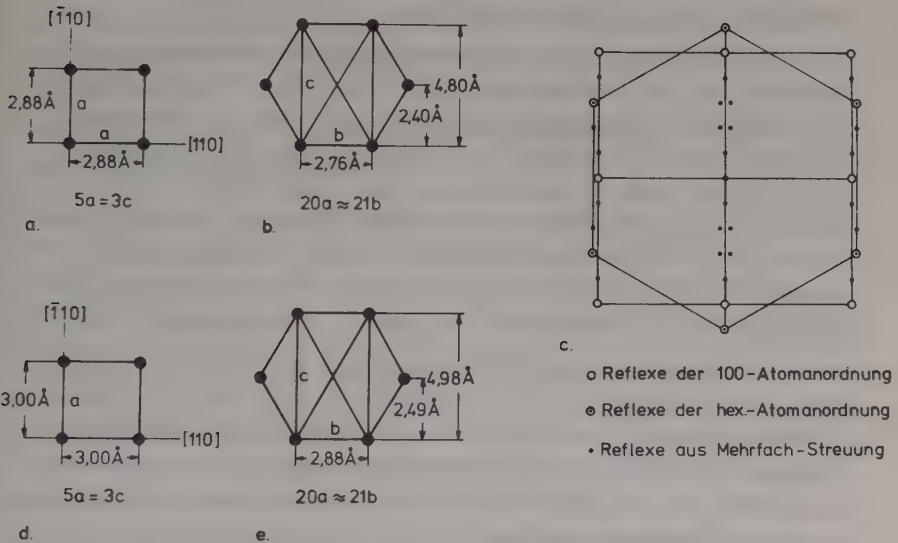


Bild 45: Abmessungen der quadratischen bzw. hexagonalen Elementarzellen unter der Voraussetzung eines normalen Atomabstandes in der Grundgitter- bzw. Überstrukturzelle (a,b,d,e).  
Reflexdiagramm der hexagonalen Überstruktur bei Berücksichtigung von Zweifach-Streuung (c).

Mit der bislang erreichbaren Genauigkeit von Gitterkonstanten-Bestimmungen aus LEED-Aufnahmen ist diese Frage nicht zu entscheiden.

Das dieser Atomanordnung entsprechende reziproke Gitter zeigt

Bild 45c; bei Berücksichtigung von Zweifach-Streuung d.i. aufeinanderfolgende Streuung der Elektronen am Grundgitter und am hexagonalen Übergitter - die Lagen der hierdurch bedingten Reflexe lassen sich durch Verschieben des Zentrums des hexagonalen reziproken Netzes auf die (h,k)-Lagen des Grundgitters ermitteln - ergibt sich die vollständige Reflexanordnung der Beugungsaufnahmen. Bild 45c |61|.

Fedak und Gjostein |59| schließen nach der Beobachtung von Reflexen mit  $\frac{n}{5}$  - Ordnung unterhalb von 18 eV - der kleinsten Wellenlänge zur Erfassung von {10} -Reflexen des 100-Grundgitters - Mehrfachstreuung aus und erklären die Überstruktur-Reflexe durch eine Modulation des Strukturfaktors als Folge der Anpassungsfehler des hexagonalen und quadratischen Netzes. Die mit diesem Modell ermittelten theoretischen Haupt- und Satelliten-Reflexe stimmen nur teilweise mit den beobachteten Interferenzen - in Lage wie Intensität - überein.

Nach Palmberg und Rhodin |61| entstehen die Au 100 - (5 x 20) - Reflexe hauptsächlich durch Mehrfachstreuung der Elektronen am quadratischen Grundgitter und der obersten monoatomaren hexagonalen Atomlage; eine Abschätzung der Interferenz-Intensitäten auf der Grundlage einer pseudokinematischen Theorie + ergibt, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, hohe Intensitäten für die Zusatz-Reflexe, die - im Gegensatz zu den Grundgitterreflexen - nicht zum Reflexsystem der einzelnen Schichten gehören, sondern durch Summen von reziproken Gittervektoren - beobachtbar sind nur Vektoren niedriger Indizierung - der hexagonalen und der quadratischen Netze dargestellt werden.

Die hexagonale Anordnung von Atomen in der obersten Lage der Oberflächenschicht scheint eine spezifische Eigenschaft der Edelmetalle zu sein; außer bei der 100-Gold-Oberfläche

---

+) halb-dynamische Theorie mit Berücksichtigung der inneratomaren Vielfachstreuung

|59||60||61||62| und hier auch bei den 110- bzw. 111-Gold-Flächen, wurden Überstrukturen dieser Art auch bei der 100-Platin-Fläche |17||63||64||65| sowie der 100-Iridium-Fläche |66| gefunden; Untersuchungen zur Bildung hexagonaler Überstrukturen auf den 100- bzw. 111-Flächen von Platin und Iridium liegen bislang nicht vor.

Die Ursache für die Entstehung dieser hexagonalen Atomlage und ihre chemische Zusammensetzung ist noch nicht eindeutig geklärt.

Fedak und Gjostein erklären diese Überstruktur mit der Anlagerung von Verunreinigungen.

Untersuchungen mit Auger-Spektroskopie |41||42| - die Nachweisempfindlichkeit dieser Methode läßt adsorbierte Fremdatome in einer Konzentration von  $\frac{1}{10}$  - Monoschicht erkennen - ergaben bislang keinen Hinweis auf vorhandene Verunreinigungen, d.h. die hexagonale Überstruktur besteht mit Sicherheit nicht aus Fremdatomen, sondern weitgehend aus Gold.

Fremdatome können allenfalls in den ersten Stadien der Schichtbildung die Funktion von Keimzentren haben, werden dann jedoch von der Gold-Schicht überdeckt.

Gestützt wird diese Annahme durch die Epitaxieversuche von Palmberg und Rhodin |60||61|: 100-Gold-Epitaxieschichten - unter extrem sauberen Bedingungen im UHV mit kontrolliertem Dickenwachstum auf MgO-, KCl-, Cu 100- und Ag 100-Unterlagen aufgedampft - zeigten im Temperatur-Bereich von 100° bis 300°C bereits nach der dritten Monoschicht eine gut ausgebildete (5 x 20)-Überstruktur |61|.

Palmberg und Rhodin erklären die Bildung der obersten hexagonalen Gold-Atomlage mit der günstigeren Oberflächenenergie einer hexagonalen gegenüber der kubischen Packung, den speziellen Bindungskräften in der Oberfläche - Verringerung der Oberflächenenergie durch fehlende Bindungen, verbunden mit

einer Kontraktion des Oberflächengitters durch die verstärkten Bindungskräfte der Oberflächenatome untereinander - und vor allem mit dem speziellen Aufbau der Elektronenschalen des Goldatoms, d.h. zehn schwach gebundene 5d-Elektronen in der O-Schale und einem stark gebundenen 6s-Elektron in der P-Schale |61||67|; eine räumlich ausgedehnte 5d - Schale hat dann eine kontrahierte 6s-Schale zur Folge, wie der nur geringe Unterschied von Atom - zu Ionenradius -  $1,44 \text{ \AA}$  zu  $1,37 \text{ \AA}$  - des Goldes beweist |61|.

Nach diesen Abschätzungen von Palmberg und Rhodin gilt für die Wahrscheinlichkeit einer Umordnung der obersten Atomlagen des Goldes die Reihenfolge: zuerst die 110-, dann die 100- und schließlich die 111-Fläche, in Übereinstimmung mit den vorliegenden Experimenten.

Alle diese Erklärungsversuche beruhen bislang jedoch auf Abschätzungen und mehr oder weniger begründeten Modellvorstellungen. Sowohl theoretische Rechnungen als auch Experimente zur Ermittlung der Energien einer hexagonalen Überstruktur mit Zwischenschicht und quadratischem Wirtsgitter stehen aus. Auch eine Strukturanalyse scheitert vorerst noch an den ungenügenden theoretischen Kenntnissen; die notwendigen Intensitätsdaten können im gesamten erforderlichen Winkel- und Energiebereich experimentell ermittelt werden.

### 7.3 Intensitätsmessungen

Alle Versuche, Oberflächenstrukturen über die Messung von LEED-Intensitäten zu bestimmen, sind bislang gescheitert.

Die Analyse von Kristallstrukturen durch Röntgenbeugung ist grundsätzlich gelöst; wegen der geringen Wechselwirkung von Röntgenquanten mit den Gitterbausteinen und der bekannten Atomformfaktoren  $f(\psi, \lambda)$  reicht die kinematische Beugungs-

theorie aus, um eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Intensitäten zu erreichen, und damit die Struktur hinreichend genau zu beschreiben.

Die exakte Bestimmung von Oberflächenstrukturen durch LEED - sowohl reiner Grundstrukturen mit Atomen gleichen Streuvermögens in der Oberfläche, als auch, und hier in besonderem Maße, von Adsorptionsstrukturen mit unterschiedlich streuenden Oberflächenatomen - ist nur auf der Grundlage einer strengen Lösung des Streuproblems möglich. Die Entwicklung einer geeigneten dynamischen Theorie unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung, der starken inelastischen Wechselwirkung der langsamen Elektronen mit den Atomen, sowie von Polarisations- und Austauscheffekten, ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Grundsätzlich ist die Schrödinger-Gleichung mit dem dreifach periodischen Potential des Kristalls zu lösen. Dazu ist die Zustandsfunktion aufzusuchen, welche die Kristall-Oberfläche durch geeignete Randbedingungen mit dem Vakuumzustand verknüpft, d.h. außerhalb des Kristalls ist die Überlagerung einer einfallenden ebenen Welle - mit gegebenem Impulsvektor - und einer Vielzahl von gebeugten Wellen zu berechnen; die Impulsvektoren der auslaufenden Sekundär-Wellen sind durch den Energie-Erhaltungssatz und durch die Beugung am zweidimensionalen Oberflächengitter festgelegt.

Von Bedeutung für die Lösung dieses Beugungsproblems sind derzeit folgende Theorien:

1. Der Bethesche Lösungsansatz [68] - der erste Versuch einer theoretischen Deutung der Intensität von gebeugten Elektronen - nimmt im Kristallinnern eine Überlagerung von Wellenfeldern an, den sogenannten Blochwellen, deren Amplituden entsprechend der dreidimensionalen Periodizität des Kristallgitters moduliert sind und als dreidimensionale Fourier-Reihen dargestellt werden. Bei niedrigen Elektronenenergien

konvergieren diese Reihen zu langsam, d.h. diese Theorie ist für eine Anwendung auf den bei LEED-Experimenten üblichen Energiebereich nicht brauchbar.

2. Durch Einführung eines Pseudopotentials konnten V. Heine und D.S. Boudreaux [69] die Konvergenz der Fourier-Reihen verbessern; die Schwierigkeiten der Formulierung geeigneter Randbedingungen für den Übergang Kristall-Vakuum, wenn die Oberfläche mit adsorbierten Fremdatomen bedeckt ist, sind noch nicht behoben. Da bei der Beugung langsamer Elektronen nur ein dünnes Oberflächengebiet von wenigen Atomlagen erfaßt wird, ist zudem der Bloch-Wellen-Ansatz fragwürdig.
3. In den verschiedenen formulierten, sonst jedoch äquivalenten Theorien von E.G. Mc. Rae [70][71][72] und K. Kambe [73][74] wird auf die Annahme von Bloch-Wellen verzichtet, und nur die zweidimensionale Periodizität des Oberflächengitters zugrunde gelegt. Mit Berücksichtigung der Mehrfachstreuung wird für das Kristallpotential ein "muffin-tin" - Modell angesetzt und gelöst. Die bei LEED starke inelastische Streuung, sowie Polarisierungseffekte bleiben jedoch außer Betracht.
4. Die neueste und vorläufig auch umfassendste Beugungstheorie für langsame Elektronen wird von C.B. Duke und C.W. Tucker [75][76][77][78][79] entwickelt. Auch hier wird die Lösung für ein "muffin-tin" - Modell gesucht, jedoch wird neben der Mehrfachstreuung der einfallenden Primärwelle an den Ionenrümpfen des Festkörpers auch die Absorption durch inelastische Elektron-Elektron-Wechselwirkungen berücksichtigt. Der Mangel dieser Theorie liegt bislang in der Beschränkung auf die s-Streuung.

Diesen dynamischen Theorien gemeinsam ist ein großer mathematischer Aufwand, eine lange Rechenzeit für die numerische Bestimmung von  $I(E_p)$ -Kurven im Energiebereich von 10 - 300 eV, die Beschränkung auf ideale Kristalloberflächen und den bislang bei

LEED-Experimenten üblichen Rückstrahlfall.

Trotz dieser intensiven Bemühungen um eine brauchbare LEED-Theorie scheitert vorläufig noch bereits die Beschreibung einfacher Grundstrukturen; eine echte Strukturanalyse komplizierterer Überstrukturen, wie z.B. der 100- 5 x 20-Gold-Überstruktur, ist vorerst aussichtslos.

Interpretationsversuche von experimentellen Ergebnissen - die unter speziellen und bei den dynamischen Theorien bislang nicht berücksichtigten Versuchsbedingungen erzielt werden - auf der Grundlage einer kinematischen bzw. pseudokinematischen Theorie sind daher berechtigt; bei der Entwicklung der dynamischen Theorien ist z.B. die Abhängigkeit der gestreuten Intensität vom Einstrahlwinkel bislang nur zum Teil, der Realbau des Kristalls d.h. die Fehlordnung gar nicht erfaßt.

Nach den vorliegenden Meßergebnissen ist die kinematische Theorie zur Interpretation von LEED-Intensitäten für nicht zu kleine Primärenergien -  $E_p > 100 \text{ eV}$  - brauchbar. - Bei der Ermittlung der gesamten Intensitätsverteilung im reziproken Halbraum über der Kristalloberfläche sind außer der Primärenergie der Elektronen noch folgende Beugungsparameter zu berücksichtigen:

der Einfallswinkel  $\vartheta_0$   
 der Azimuthwinkel  $\varphi_0$  und die entsprechenden  
 Beugungswinkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  bzw. Streuwinkel  $\theta = 2\vartheta$   
 und  $\phi = 2\varphi$ .

Nach der kinematischen Theorie gilt für die gestreute Intensität:

$$I(\gamma, \gamma_0) \sim \sum_n \sum_{n'} F_n F_{n'}^* \exp [i(\gamma_{0||} - \gamma_{||}) \cdot (r_n - r_{n'})]$$

bzw.

$$I(\gamma, \gamma_0) \sim |F|^2 \cdot H \quad \text{mit dem bei LEED üblicherweise Interferenz-}$$

funktion <sup>+)</sup>  genannten Ausdruck

$$H = \sum_n \sum_{n'} \exp [i (\gamma_{0||} - \gamma_{||}) (\kappa_n - \kappa_{n'})],$$

der allein von der Periodizität der Oberfläche abhängt. Maximale Werte der Interferenzfunktion und damit merkliche Streuintensitäten treten auf, wenn die Bedingung

$$\gamma_{||} = \gamma_{0||} + \lambda \cdot \mathbf{g} \quad (\text{Impulssatz}) \quad \mathbf{g} = \text{reziproker Gittervektor}$$

erfüllt ist; zusätzlich besteht die Bedingung des Energiesatzes  $\gamma = \gamma_0$ .

Die Interferenzfunktion bestimmt damit die erlaubten Richtungen in denen Interferenzen auftreten.

Die Reflexintensität wird durch den Strukturfaktor  $F = F(\gamma, \gamma_0)$

der Einheitsmasche gesteuert. Im kinematischen Fall gilt:

$$F = \sum_j f_j \exp [i (\gamma - \gamma_0) \kappa_j],$$

worin der Atomformfaktor

$$f_j(\theta, \lambda) = f_j(\theta, E_p)$$

ein Maß für die Streueigenschaften des Atoms darstellt. Die halb-dynamische pseudokinematische Theorie, welche die inneratomare Vielfachstreuung berücksichtigt, Mehrfachstreuung zwischen verschiedenen Atomen jedoch vernachlässigt, liefert für den Atomformfaktor den Ausdruck:

<sup>+)</sup>

entspricht Gitterfaktor im 3 D-Fall.

$$f(\theta, E_p) = (2\pi iK)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [\exp(2i\eta_l) - 1] P_l(\cos \theta)$$

mit  $\theta$  = Streuwinkel

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} = \text{Wellenzahl}$$

$l$  = Drehimpuls-Quantenzahl

$\eta_l$  = energieabhängige Streuphasen für die Partialwellen mit Drehimpuls-Quantenzahl  $l$

$P_l$  = Legendre Polynom

Für Röntgenstrahlung und schnelle Elektronen sind die Atomformfaktoren  $f(\theta, \lambda)$  in tabellarischer Form und mit einer für Strukturbestimmungen genügenden Genauigkeit bekannt. Ähnliche Werte - Tafeln liegen für langsame Elektronen bislang nicht vor und die Entwicklung von Methoden sowohl zur theoretischen Berechnung als auch zur experimentellen Bestimmung der Streufaktoren ist noch nicht abgeschlossen.

Selbst die näherungsweise Bestimmung einer Oberflächenstruktur mit Hilfe der kinematischen Theorie scheitert vorerst an den unbekannten Streuwerten.

Derzeit besteht daher nur die Möglichkeit eines Vergleichs von LEED-Intensitäten mit den experimentellen Ergebnissen und den entsprechenden Rechnungen der Streuung von langsamen Elektronen am freien Atom; die Abhängigkeit der gestreuten Intensität vom Atomformfaktor des im Kristallgitter gebundenen Atoms kann damit grundsätzlich nachgewiesen werden.

Für diesen Vergleich stehen die zahlreichen Berechnungen und Messungen des differentiellen Wirkungsquerschnitts (DWQ) von freien Quecksilber-Atomen für langsame Elektronen zur Verfügung; eine Übersicht über dieses Spezialgebiet geben

zusammenfassende Artikel von W. Eckstein [44] und J. Kessler [80].

Streuexperimente langsamer Elektronen am freien Atom ergeben - über die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen - direkt den von der Primärenergie  $E_p$  und von Streuwinkel  $\theta$  abhängigen Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  bzw. Streufaktor  $f(\theta, \lambda)$  des Atoms.

Die Intensitätskurven von elastisch am Kristallgitter gestreuten Sekundärelektronen sind vom zwei- bzw. dreidimensionalen Gitterfaktor überlagert, so daß die Abhängigkeit der Intensität vom atomaren Streufaktor nur für spezielle Werte von  $E_p$  und  $\theta$  eindeutig erkennbar wird.

Um diesen Einfluß des Gitterfaktors reduzieren zu können, wurden von M. Webb und Mitarbeitern die von einer auf  $850^\circ\text{K}$  erhitzten 111-Nickel-Oberfläche [81] bzw. von der Oberfläche eines Tropfens flüssigen Quecksilbers [82] zurückgestreuten LEED-Intensitäten gemessen; die Abhängigkeit der Intensität vom Streufaktor wird aus dem Verlauf der bei höheren Temperaturen dominierenden Multiphonon-Komponente der Interferenzfunktion mit dem Streuwinkel geschlossen.

Die Intensitätskurven aus den Messungen am flüssigen Quecksilber stimmen gut mit kinematischen Modellrechnungen und den Messungen des differentiellen Wirkungsquerschnitts am freien Hg-Atom überein, d.h. der Einbau eines Atoms in eine Umgebung aus gleichen Nachbarn hat keinen wesentlichen Einfluß auf den atomaren Streufaktor.

Zur Untersuchung temperaturempfindlicher Oberflächen, besonders wenn diese wie z.B. Gold bereits bei Temperaturen von  $100 - 200^\circ\text{C}$  zur Bildung irreversibler Überstrukturen neigen, ist das Verfahren von Webb nicht geeignet.

Die vorliegenden Intensitätskurven von Gold wurden daher bei Raumtemperatur gemessen. Die Beugung des Primärstrahls erfolgte an einer eindeutigen  $(1 \times 1)$ -Grundstruktur der 100-Gold-

Oberfläche; gemessen wurde die Intensität des direkt reflektierten 00-Strahls bei verschiedenen Einstrahlwinkeln im Bereich zwischen  $0 - 85^\circ$  und in Abhängigkeit von der Primärenergie im Bereich von 50 - 300 eV.

Der Intensitätsverteilung ist der geometrische Gitterfaktor überlagert; der Einfluß des Atomformfaktors ist daher nur an speziellen Stellen der Intensitätskurven erkennbar, d.h. wenn Intensitätsmaxima, die nach kinematischen Berechnungen für spezielle Streuwinkel und Primärenergien erwartet werden, durch ein bei gleichen Streuparametern vorhandenes Minimum des DWQ stark vermindert sind.

Die Intensitätskurven von Gold werden mit den tabellierten, theoretischen Berechnungen des differentiellen Wirkungsquerschnitts für Quecksilber von G. Holzwarth und H.J. Meister [83] und experimentellen Messungen des DWQ am freien Hg-Atom verglichen; mit den umfangreichen Quecksilberdaten vergleichbar ausführliche Rechnungen bzw. Messungen des DWQ für Gold liegen bislang leider nicht vor.

Dieser Vergleich ist zulässig; einmal unterscheiden sich die Streukurven von Gold und Quecksilber nur geringfügig in ihrem Verlauf, zum anderen sind auch die Maxima bzw. Minima der DWQ-Kurve für Gold - wegen der unterschiedlichen Kernladungszahl von Gold ( $Z = 79$ ) und Quecksilber ( $Z = 80$ ) - nur um etwa  $1^\circ$  nach niedrigeren Streuwinkeln  $\theta$  verschoben. Diese Unterschiede der Streukurven sind für die hier durchgeführte qualitative Auswertung der Intensitätskurven von Gold ohne Bedeutung; ein Vergleich der vorliegenden Intensitätsmessungen mit theoretischen Kurven - berechnet mit kinematischer oder dynamischer Theorie - konnte in dieser Arbeit nicht mehr vorgenommen werden.

Die verwendete Beugungs- und Meßanordnung ist in Bild 46 dargestellt. Bei allen Messungen wurde die anfangs justierte Stellung des Kristalls unverändert beibehalten. Zur Festlegung

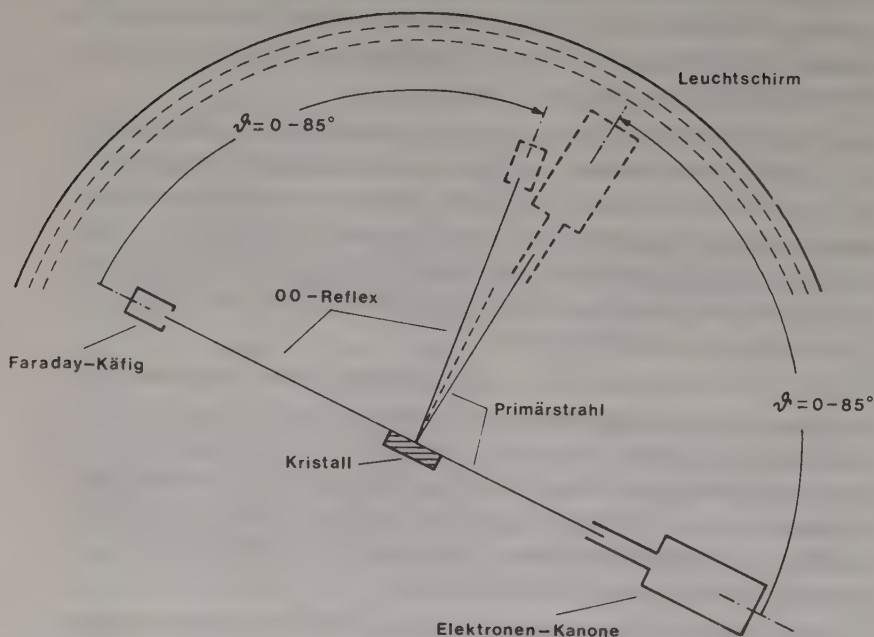


Bild 46: Anordnung von Elektronenkanone und Faraday-Käfig bei der Messung von Intensitätskurven  $I(E_p, \theta)$

des geometrischen Nullpunkts wurde die Elektronenkanone zunächst in Rückstrahlstellung geschwenkt und durch Symmetrierung des Rückstrahl-Diagramms visuell auf einen Einstrahlwinkel von  $90^\circ$  justiert; die Drehung der Kanone um  $90^\circ$  legte dann den Nullpunkt fest. Die Abweichung dieses Bezugspunktes vom exakten Nullpunkt des Beugungs-Systems beträgt ungefähr  $2^\circ$ ; bezogen auf diesen gewählten Nullpunkt sind alle Winkelangaben mit einem Fehler von höchstens  $0,1^\circ$  behaftet.

Zur Messung der Intensitätskurven  $I(E_p, \theta)$  des OO-Strahls in Abhängigkeit von der Primärenergie - konstanter Beugungs-

parameter ist der Streuwinkel  $\theta$  - standen die Elektronenkanone und der Faraday-Käfig fest. Eine Maximumskorrektur für die in den Detektor fallende gestreute Intensität wurde durch leichte Variation der Ablenkplatten-Potentiale um ca. 1 V erreicht.

Die Intensitätskurven  $I(E_p, \theta)$  des OO-Strahls in Abhängigkeit vom Streuwinkel - für konstante Primärenergie  $E_p$  - wurden mit schrittweise geänderter Einstellung von Elektronenkanone und Faraday-Käfig aufgenommen; für den OO-Strahl war dabei die Änderung des Einstellwinkels für die Kanone und den Meßbecher gleich <sup>+)</sup> .

Alle Messungen wurden mit eingeschaltetem Gegenfeld - zur Unterdrückung der inelastisch gestreuten Anteile in der Intensitätskurve - und mit positivem Saugpotential von +30 V am Meßbecher - zur Vermeidung von Meßfehlern durch Sekundärelektronen im Faraday-Käfig - durchgeführt.

Die Intensitätskurve  $I(E_p)$  des direkt an der 100-Gold-Oberfläche reflektierten OO-Strahls - Einstrahlwinkel  $\vartheta_o = 20^\circ$  - durchläuft ein Minimum zwischen 200 und 300 eV - Bild 47a - entsprechend dem Minimum des DWQ für Hg - Bild 48 - bei 200 eV und einem Streuwinkel  $\theta = 40^\circ$ .

Bei diesem flachen Einstrahlwinkel - verbunden mit geringer Eindringtiefe der Elektronen - ist eine ausgeprägte Strukturierung der Kurve durch "Bragg-Reflexe" noch nicht zu beobachten, d.h. die Beugung erfolgt an einem echten Flächengitter mit stabförmigem reziprokem Gitter; das Intensitätsminimum ist dann auf die Wirkung des Streuwertes zurückzuführen.

Die erwarteten Intensitätsmaxima - mit der Bragg-Gleichung für die einzelnen Primärenergien  $E_p$  ohne Berücksichtigung eines inneren Potentials errechnet - sind durch Pfeile markiert.

Die Intensitätskurve für einen Einstrahlwinkel von  $\vartheta_o = 42,5^\circ$

---

<sup>+)</sup>  Für diesen Fall ist Einstrahlwinkel  $\vartheta_o =$  Beugungswinkel  $\vartheta$

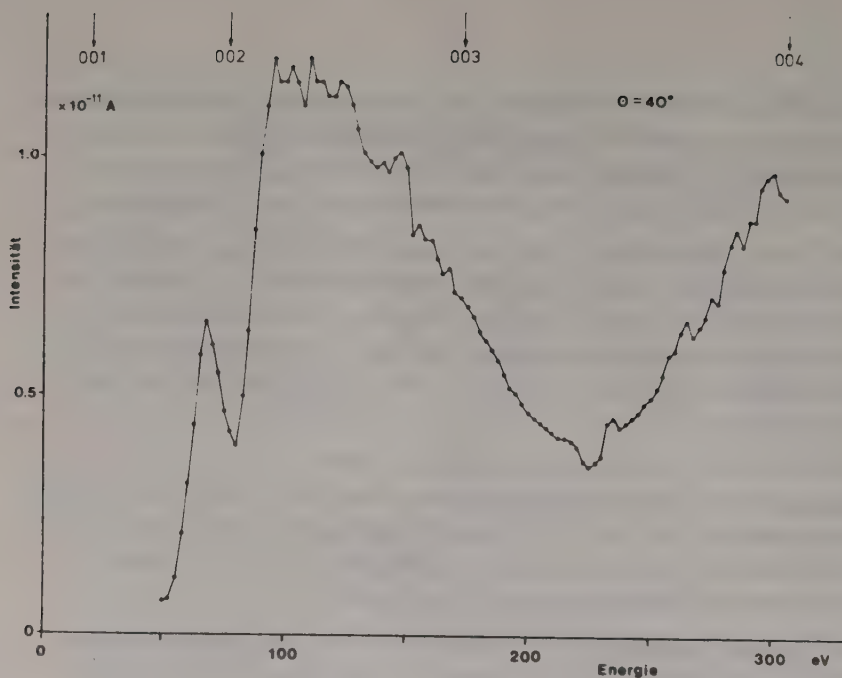


Bild 47a: Intensitätskurve  $I(E)$  für einen Einstrahlwinkel  $\vartheta_0 = 20^\circ$ .

läßt den Einfluß des atomaren Streufaktors nicht klar erkennen. Bild 47b.

Der Gitterfaktor ist nicht mehr vernachlässigbar, und keine der Interferenzen liegt an einer Stelle eines Minimums der DWQ-Kurve. Das Intensitätsminimum zwischen 200 und 250 eV ist daher nicht repräsentativ. Allenfalls der Anstieg der Intensitätsmaxima zwischen 50 und 300 eV kann mit dem Verlauf der DWQ-Kurve erklärt werden.

Die Abhängigkeit der gestreuten Intensität vom DWQ bzw. Streufaktor zeigt sich deutlich in der Intensitätskurve für einen Einstrahlwinkel von  $\vartheta_0 = 55^\circ$ . Bild 49a.

Entsprechend dem breiten Minimum der DWQ-Kurve - Bild 48

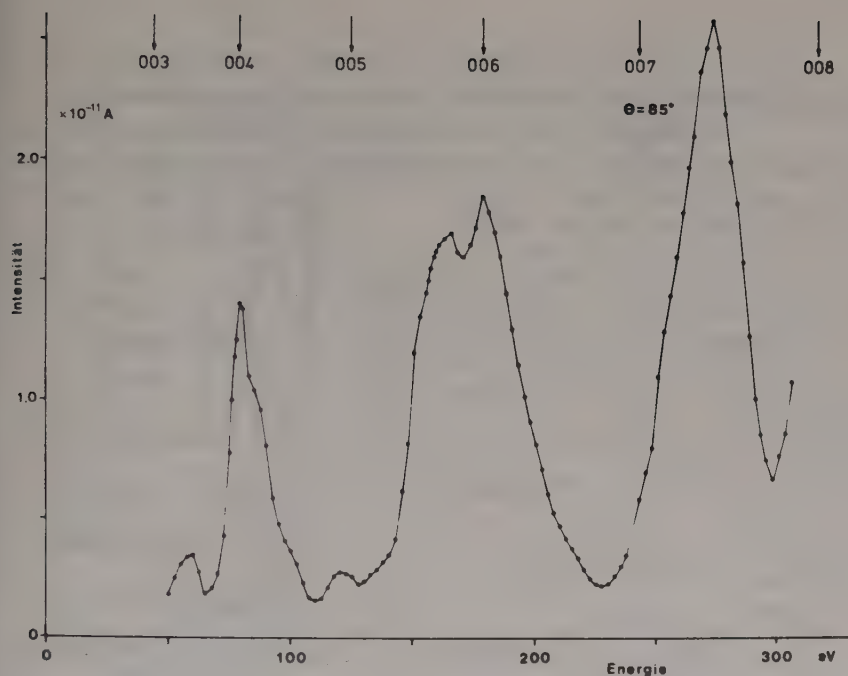


Bild 47b: Intensitätskurve  $I(E)$  für einen Einstrahlwinkel  $\vartheta_0 = 42.5^\circ$ .

zwischen 100 und 250 eV ist die Reflexintensität stark herabgedrückt. Normale Intensitätsmaxima werden nur bei 50 und 300 eV beobachtet.

Ähnlich verhält sich die Intensitätskurve für einen Einstrahlwinkel von  $\vartheta_0 = 67,5^\circ$  - Bild 49 b. Minimale Reflexintensitäten werden hier im Energiebereich von 75 - 150 eV bzw. oberhalb 180 eV beobachtet; dieses Ergebnis entspricht der DWQ-Kurve für Hg - Bild 48, die Minima zwischen 75 und 150 eV bzw. 200 und 500 eV durchläuft.

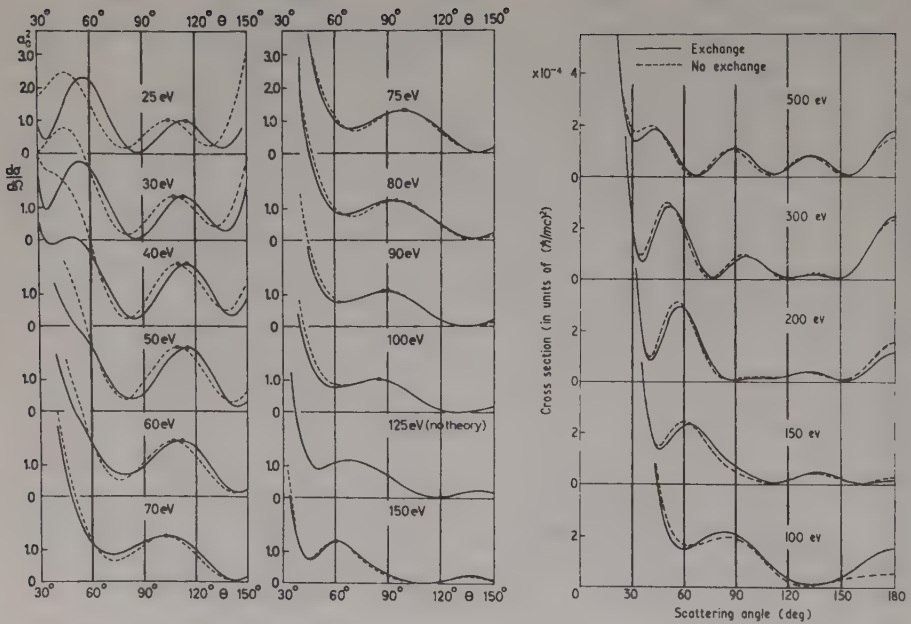


Bild 48: Differentieller Wirkungsquerschnitt von Quecksilber.

(der Arbeit von W. Eckstein [44] entnommen).

Reflexe aus Vielfachstreuung werden bei diesen schrägen Einfallswinkeln nur schwach angeregt; nur bei den letzten beiden Intensitätskurven sind sehr schwache nicht ganzzahlig indizierbare Intensitätsmaxima zu beobachten.

Durch geringfügige Änderung des Einstrahlwinkels  $\vartheta_0$  wird der Intensitätsverlauf mit  $E_p$  stark beeinflusst. Bild 50. Besonders empfindlich reagieren Intensitätsmaxima in Winkelbereichen, bei denen der DWQ ein Minimum durchläuft; das

in der Nähe des kinematisch berechneten 006-Reflexes liegende Intensitätsmaximum verschwindet bei einem Streuwinkel von  $\theta = 72^\circ$ ; das ausgeprägteste Minimum des differentiellen Wirkungsquerschnitts liegt bei Streuwinkeln zwischen  $70$  und  $90^\circ$ .

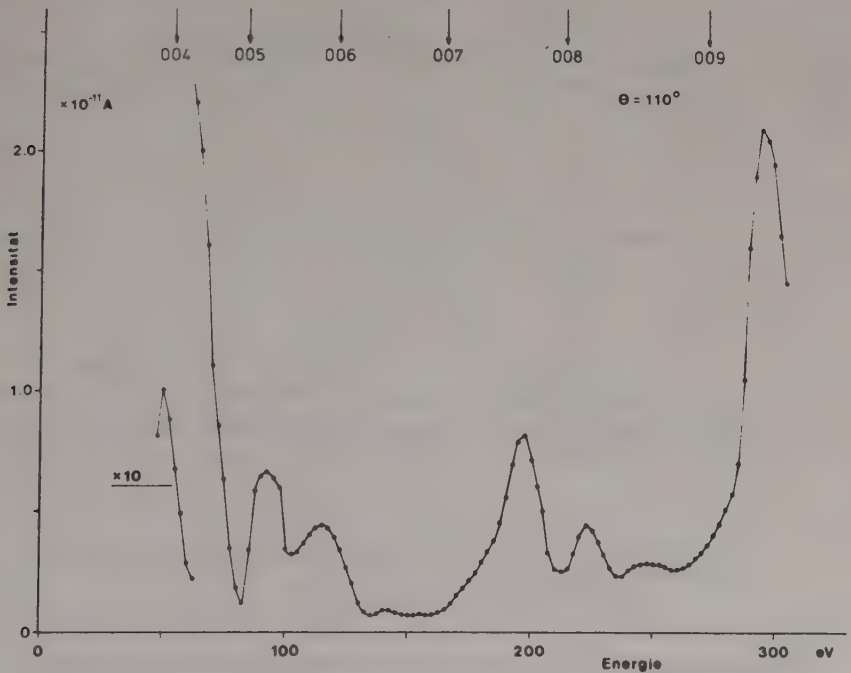


Bild 49a: Intensitätskurve  $I(E_p)$  für einen Einstrahlwinkel  $\vartheta_0 = 55^\circ$ .

In Bild 51 sind für einzelne Primärenergien Schnitte durch die Serie von Intensitätskurven gelegt.

Besonders deutlich zeigt sich der Einfluß des Streufaktors in der Intensitätskurve  $I(E_p, \theta)$ , welche mit konstanter

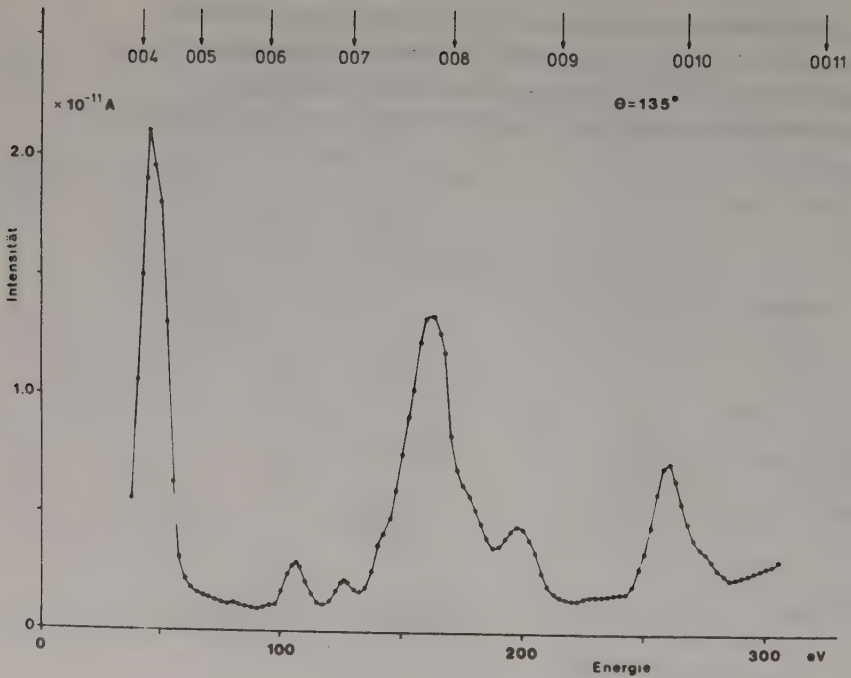


Bild 49b: Intensitätskurve  $I(E_p)$  für einen Einstrahlwinkel  $\vartheta_0 = 67,5^\circ$ .

Primärenergie  $E_p = 305$  eV in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  aufgenommen wurde. Bild 52. Die berechneten Reflexlagen stimmen gut mit den experimentell gefundenen Intensitätsmaxima überein, d.h. für nicht zu niedrige Primärenergien liefert die kinematische Theorie brauchbare Näherungslösungen. Eine deutliche Verminderung der Intensität wird für den 007- und 008-Reflex beobachtet, entsprechend dem starken Minimum für den differentiellen Wirkungsquerschnitt [83].

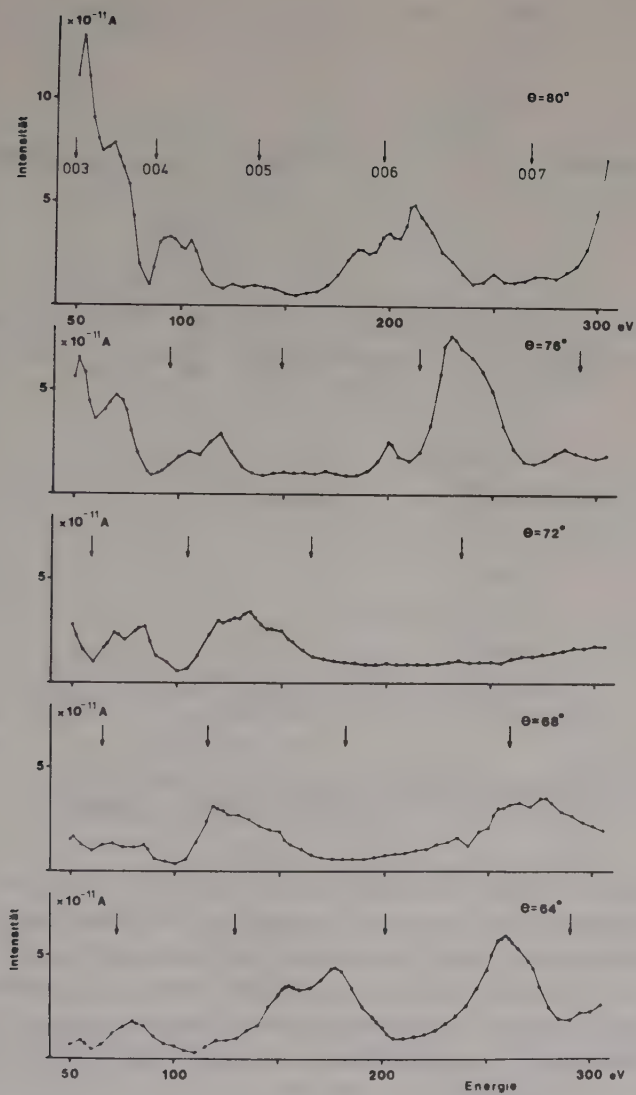


Bild 50: Veränderung der Intensitätskurve  $I(E_p)$  bei kleinen Variationen des Einstrahlwinkels  $\theta_0$ .

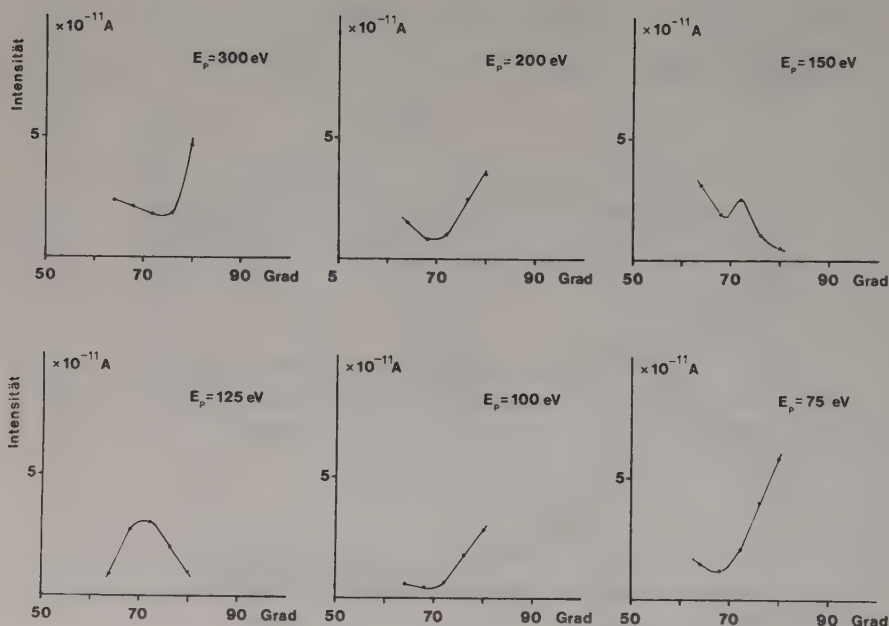


Bild 51: Winkelabhängigkeit der Intensität des  
OO-Strahls für einzelne Primärenergien  $E_p$

Dieser vorerst nur qualitative Vergleich beweist eindeutig den Zusammenhang von LEED-Intensitäten und differentiellm Wirkungsquerschnitt. Eine Bestimmung der atomaren Streufaktoren für langsame Elektronen scheint daher - mindestens für spezielle Elemente mit genügend hoher Kernladungszahl  $Z$  - über die Messung von Intensitäten in Abhängigkeit von Primärenergie  $E_p$  und Streuwinkel  $\theta$  möglich.

Um den Einfluß des Gitterfaktors eliminieren zu können, ist ein vollständiger Satz von Intensitäten über den gesamten reziproken Halbraum über der Kristalloberfläche erforderlich,

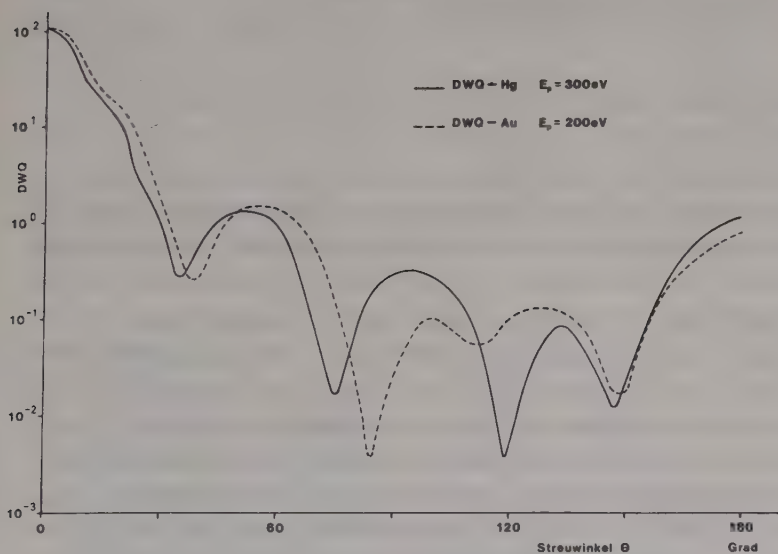
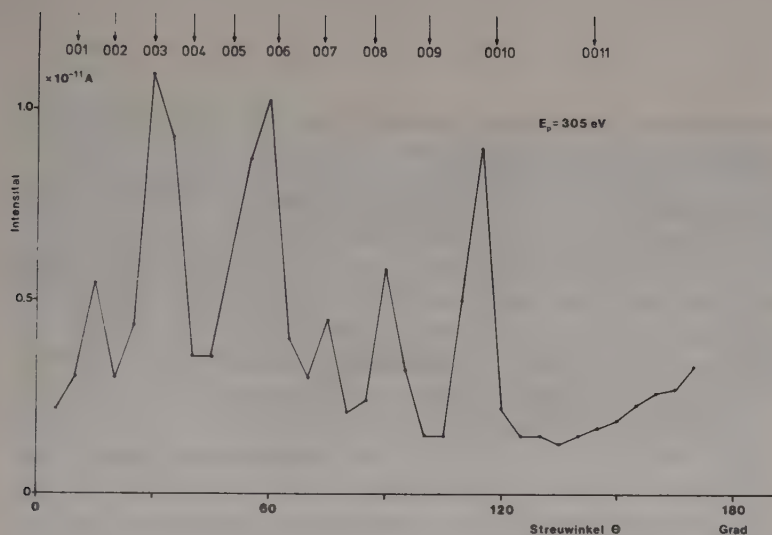


Bild 52: Abhängigkeit der Intensität vom Streuwinkel  $\Theta$  -  $E_p = 305$  eV - und der Verlauf des differentiellen Wirkungsquerschnitts [83]

d.h. Erweiterung der Intensitätsmessungen auf Interferenzen der dreidimensionalen Indizierung (hkl).

Möglicherweise bringt auch ein Vergleich der LEED-Intensitäten von Gold- bzw. Silber-Oberflächen einen wesentlichen Fortschritt; beide Elemente besitzen eine kubisch-flächenzentrierte Struktur bei praktisch gleichen Gitterkonstanten, d.h. der Gitterfaktor unterscheidet sich bei Oberflächen gleicher Orientierung nicht, das Streuvermögen - Silber  $Z = 47$  und Gold  $Z = 79$  - ist jedoch deutlich verschieden.

#### 8. Die 110-Gold-Oberfläche

Die Packungsdichte der 110-Gold-Oberfläche beträgt nur  $8,5 \cdot 10^{14} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Verglichen mit der 111- bzw. 100-Fläche existieren größere Lücken zwischen den Oberflächenatomen; Instabilitäten der Oberfläche und komplexes Adsorptionsverhalten für Fremdatome sind daher zu erwarten.

Die Einheitsmasche der Oberfläche hat die Kantenlängen  $a = 2,88 \text{ \AA}$  und  $b = 4,08 \text{ \AA}$ ; in  $[110]$  -Richtung sind die Atome dichtest gepackt, während in  $[001]$  -Richtung Lücken von  $1,20 \text{ \AA}$  Breite zwischen den einzelnen Ketten vorliegen. Beugungsdiagramme dieser Oberflächenstruktur mit  $(1 \times 1)$ -Reflexanordnungen konnten jedoch nur in Ausnahmefällen beobachtet werden. Bereits bei Raumtemperatur trat als stabiler Oberflächenzustand eine  $(2 \times 1)$ -Überstruktur mit Verdopplung der Gitterperiode in  $[001]$  - Richtung auf.

Auf dieser offenen und aktiven Oberfläche entstehen nach Kristalltemperaturen zusätzliche und teilweise komplizierte

## Überstrukturen.

Nur ein hexagonales System von Interferenzen wird - in Analogie zur 111- bzw. 100-Oberfläche - als echte Umlagerung von Gold-Atomen betrachtet; die übrigen Strukturen sind möglicherweise eine Folge adsorbierter Fremdatome aus dem Kristallinnern bzw. dem Restgas.

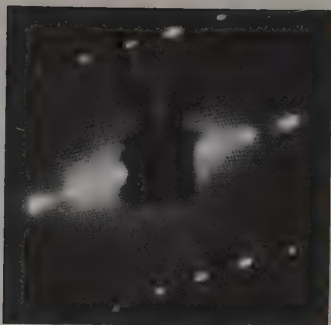
Die 110-Gold-Oberfläche wurde zunächst mit LEED in Abhängigkeit von der Primärenergie und dem Einfallswinkel der Elektronen sowie von der Kristalltemperatur untersucht. Aus Intensitätsmessungen des (01)-Grundgitter- bzw.  $(0\frac{1}{2})$ -Überstrukturreflexes der stabilen  $(2 \times 1)$ -Gold-Überstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur konnten dann auf der Grundlage einer statistischen Fehlordnungstheorie quantitative Aussagen über die Oberflächenstruktur abgeleitet werden.

### 8.1 Die saubere 110-Gold-Oberfläche

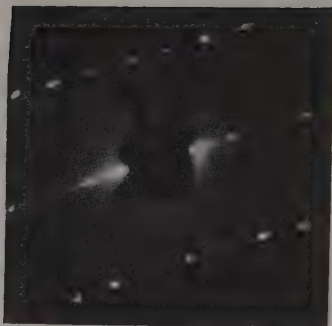
Nach der Oberflächenreinigung durch Ionenbeschuß und zwanzig Stunden Temperung des Kristalls bei maximal 300°C werden typische Beugungsdiagramme der 110-Gold-Oberfläche - eine  $(2 \times 1)$ -Überstruktur - beobachtet; diese Struktur erscheint dabei unabhängig von den speziellen Beschuß - bzw. Temperungsbedingungen.

Untersuchungen mit Auger-Spektroskopie, der bislang empfindlichsten Methode zur Identifizierung von adsorbierten Fremdatomen, ergaben keine Anzeichen einer Verunreinigung der Oberfläche; die  $(2 \times 1)$ -Überstruktur wird daher als charakteristisch für die saubere Oberfläche angenommen.

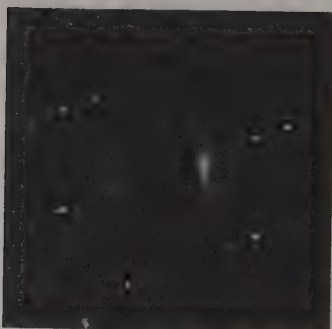
Die Leuchtschirm-Aufnahmen - Bild 53a-f - zeigen wieder Maxima der experimentellen Intensitätskurve  $I(E_p)$  für einzelne Reflexe.



a : 50 eV



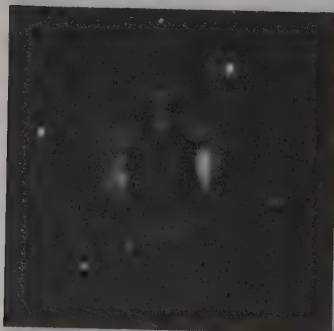
b : 70 eV



c : 87,5 eV



d : 125 eV



e : 160 eV



f : 240 eV

Bild 53: Rückstrahl-Diagramme der 110-Au-Oberfläche mit (2 x 1)-Überstruktur

Neben den Grundgitterreflexen mit ganzzahliger Indizierung  $(h,k)$  treten Überstrukturreflexe mit halbzahligem Index in der  $[001]^*$ -Richtung des reziproken Gitters auf.

Die starke, von der Primärenergie bzw. vom Index 1 abhängige Diffusität sowohl der Grundgitter - als auch der Überstrukturreflexe in  $[001]^*$ -Richtung ist auf Störungen der Überstrukturperiode zurückzuführen, d.h. die 110-Gold-Oberfläche mit der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur ist fehlgeordnet. Da ausgeprägte Reflexunschärfen nur in einer Richtung auftreten, liegt ein eindimensionales Fehlordnungsproblem vor.

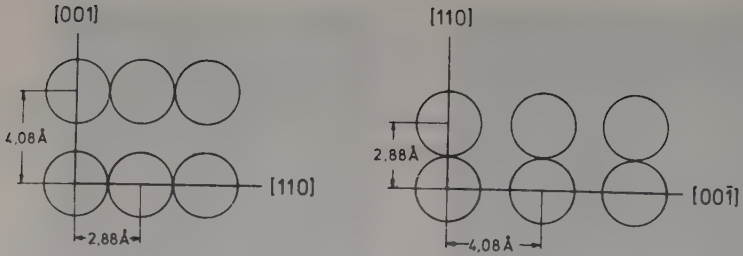
Mit zunehmender Primärenergie werden alle Reflexe merklich schärfer; oberhalb 150 eV sind keine Unterschiede in der Schärfe des Grundgitter - bzw. Überstrukturreflexes erkennbar. Bei größerer Eindringtiefe der Elektronen dominiert der streng periodische Anteil des Grundgitters. Der fehlgeordnete Oberflächenbereich ist somit auf eine äußerst dünne Schicht von wenigen Atomlagen Dicke beschränkt.

Aus den Reflexlagen und den geometrischen Daten der Beugungsanordnung werden - mit der für LEED-Untersuchungen üblichen Genauigkeit - die Werte  $a = (2,8 \pm 0,2) \text{ \AA}$  für den Abstand zweier nächster Atome bzw. für die Grundgitter-Periode in der  $[001]$  -Richtung der Oberfläche  $b = (4,0 \pm 0,3) \text{ \AA}$  ermittelt.

In das reziproke Gitter der 110-Fläche - Schnittebene mit den Richtungen  $[00\bar{1}]^*$  bzw.  $[110]^*$ , Bild 54 - sind für die Energien bzw. Wellenlängen der Beugungsaufnahmen die entsprechenden Ewaldkreise eingezeichnet.

Auch hier sind die experimentellen Intensitätsmaxima - ähnlich wie bei der 111- und 100-Fläche - keine Lösungen der Ewaldschen Konstruktion; die Einführung des inneren Potentials ergibt ebenfalls keine bessere Übereinstimmung.

# Realgitter



# Reziprokes Gitter

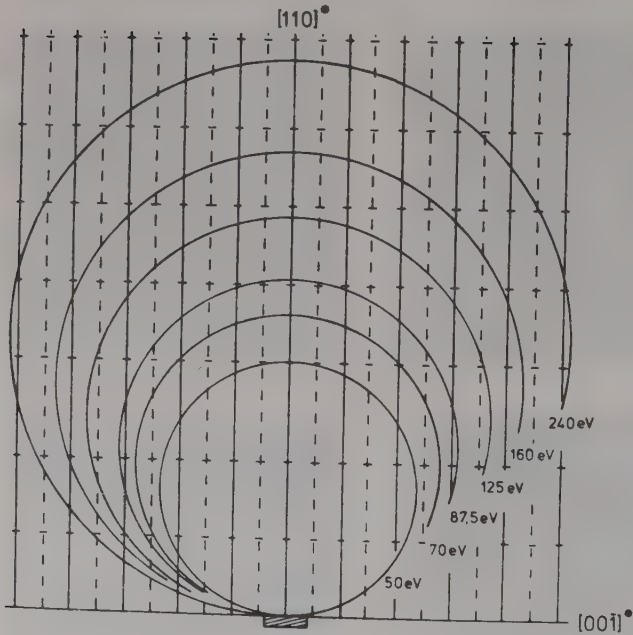


Bild 54: Atomanordnung in der 110-Au-Oberfläche und reziprokes Oberflächengitter. Die Ewald-Kreise entsprechen den Elektronenenergien der Beugungsdiagramme von Bild 53.

Kontrastreiche Beugungsdiagramme ohne wesentlichen Untergrund waren im Energiebereich von 50 - 300 eV und bei Einstrahlwinkeln von  $2^{\circ}$  bis  $90^{\circ}$  zu beobachten.

Im Ultrahochvakuum konnte mit dieser Oberfläche mehrere Tage experimentiert werden, bevor eine zunehmende Untergrundhelligkeit die ungeordnete Anlagerung von Fremdatomen anzeigte; zusätzliche Überstrukturen entstanden unter diesen Umgebungsbedingungen nicht.

## 8.2 Überstrukturen der 110-Gold-Oberfläche

Um den thermischen Stabilitätsbereich der 110-Oberfläche und der (2 x 1)-Überstruktur zu ermitteln, wurde die Kristalltemperatur zwischen  $25^{\circ}\text{C}$  und  $800^{\circ}\text{C}$  in Stufen von  $10^{\circ}\text{C}$  variiert, bei Temperungszeiten zwischen einer und fünfzig Stunden.

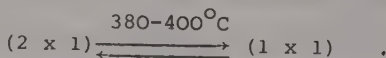
Zur Kontrolle des Oberflächenzustandes wurden Beugungsuntersuchungen sowohl während der Kristallheizung an der temperierten Oberfläche als auch nach Abkühlung des Kristalls auf Raumtemperatur durchgeführt.

Die Beugungsversuche an der temperierten Oberfläche ergaben, daß die (2 x 1)-Überstruktur bis zur Temperatur von  $380^{\circ}\text{C}$  völlig stabil ist. Oberhalb  $380^{\circ}\text{C}$  nimmt die Intensität der Überstrukturreflexe schnell ab; bei  $400^{\circ}\text{C}$  ist im Leuchtschirmbild nur noch die Grundgitterstruktur zu erkennen. Das Verschwinden der Überstrukturreflexe zeigt die Serie von Beugungsaufnahmen bei gleicher Primärenergie jedoch unterschiedlicher Kristalltemperatur - Bild 55.

Die Reflexverschärfung und die Abnahme des inkohärenten Untergrundes mit zunehmender Temperatur in den Aufnahmen ist nicht real; einerseits ergibt die Überlagerung des grün leuchtenden Leuchtschirms durch das Rot des glühenden Kristallhalters

eine Intensitätsverfälschung in der photographischen Aufnahme, zum andern ist die Leuchtschirm-Methode für den Nachweis von diffusen Anteilen geringer Intensität eines Einzelreflexes nicht ausreichend. Mit der wesentlich höheren Nachweisesempfindlichkeit des Faraday-Käfigs sind schwache Intensitätsmaxima der Überstrukturreflexe - bei stark verbreiteter Halbwertsbreite der Reflexprofile - noch bei  $515^{\circ}\text{C}$  zu erkennen. Oberhalb dieser Temperatur wird jedoch auch diese Nachweismethode für die Überstrukturreflexe unsicher; die intensiveren Grundgitterreflexe werden erst oberhalb  $600^{\circ}\text{C}$  vom allgemeinen Untergrund überlagert.

Bei Abkühlung des Kristalls erscheinen die Interferenzen der Überstruktur erneut unterhalb der kritischen Temperatur, sofern die Temperungsdauer oberhalb  $t = 400^{\circ}\text{C}$  unter zwei Stunden blieb. Für diesen reversiblen Strukturübergang der 110-Gold-Oberfläche gilt daher



Kristalltemperungen mit  $t > 400^{\circ}\text{C}$  während mehr als drei Stunden hatten die Bildung zusätzlicher Überstrukturen zur Folge. Die Intensitätsabnahme der Reflexe, sowie die Verbreiterung der Reflexprofile mit zunehmender Temperatur werden im Zusammenhang mit Fehlordnungsbetrachtungen weiter unten quantitativ untersucht.

Nach Langzeit-Temperungen im Ultrahochvakuum -  $p < 5 \cdot 10^{-10}$  Torr - von mehr als drei Stunden Dauer und mit Temperaturen über  $400^{\circ}\text{C}$  war - nach Abkühlung des Kristalls auf Raumtemperatur - die  $(2 \times 1)$ -Überstruktur der 110-Gold-Oberfläche von zusätzlichen Überstrukturen überlagert.

Zwei dieser Strukturen entstanden nur innerhalb eines engen Temperatur-Bereichs von maximal  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  um eine spezifische Bildungstemperatur.

Nach fünfstündiger Kristalltemperung -  $t = 420^{\circ}\text{C}$  - wird eine



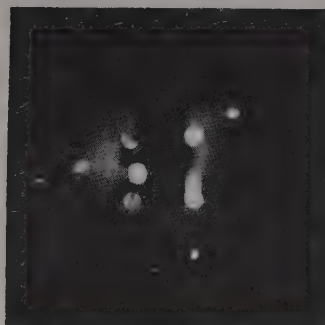
a : 25°C



b : 150°C



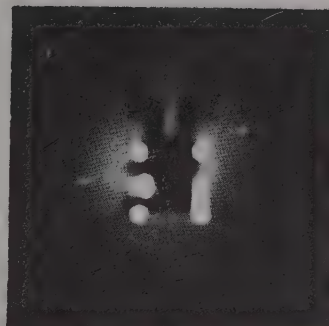
c : 300°C



d : 350°C



e : 400°C



f : 420°C

Bild 55: Beugungsdiagramme der 110-Au-Oberfläche bei verschiedenen Kristalltemperaturen  
Primärenergie  $E_p = 50$  eV.

komplizierte Überstruktur I mit einer Vielzahl von Reflexen beobachtet - Bild 56a. Fortgesetztes Tempern dieser veränderten Oberfläche mit erhöhter Temperatur -  $t = 550^{\circ}\text{C}$  - führte nach drei Stunden zum Verschwinden eines Teils der Zusatzreflexe - Bild 56b -; nach weiteren drei Stunden Kristallheizung mit  $550^{\circ}\text{C}$  wird dann eine neue Überstruktur II - Bild 56c - beobachtet.

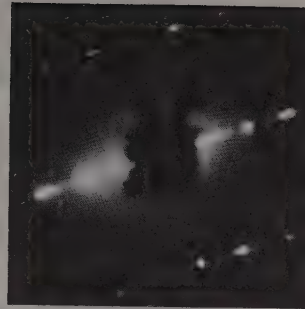
Beide Überstrukturen sind möglicherweise mit geordnet adsorbierten Fremdatomen zu erklären. Diese Annahme begründet sich auf folgende Beobachtungen:

1. Die Bildung der Überstrukturen erfolgt - ausgehend von der  $(2 \times 1)$ -Struktur der Oberfläche - nur bei definierten Temperaturen; bei Abweichungen von mehr als  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  von der Bildungstemperatur entstehen keine geordneten Strukturen. Dem Reflexdiagramm ist dann ein hoher inkohärenter Untergrund überlagert. Ähnliche Beobachtungen werden bei Aufdampfversuchen zur Herstellung von Epitaxieschichten gemacht: nur bei definierten Temperaturen der kristallinen Unterlage entstehen geordnete Einkristall-Schichten.
2. Bereits nach relativ kurzen Temperungszeiten von 3 - 5 Stunden sind die Überstrukturen voll ausgebildet; für die Diffusion von Verunreinigungen aus dem Kristallinnern bzw. die Anlagerung von Fremdatomen aus dem Restgas reichen diese Zeiten aus.
3. Nach mehrstündiger Temperung -  $t = 800^{\circ}\text{C}$  - und schneller Abkühlung des Kristalls durch Ausschalten der Heizung werden keine Überstrukturen beobachtet. Wird dagegen die Temperatur mit  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  langsam erniedrigt, entsteht die Überstruktur II.

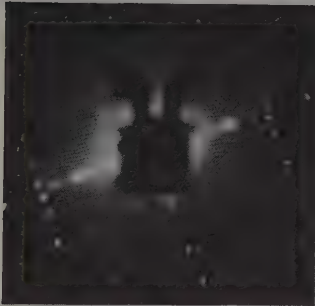
Definitive Aussagen über die Art und chemische Zusammensetzung dieser Überstrukturen sind jedoch vorerst nicht möglich, zumal noch keine Untersuchungen mit Auger-Spektroskopie vorliegen.



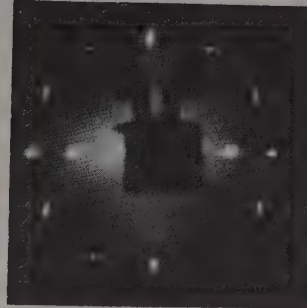
a : 50 eV



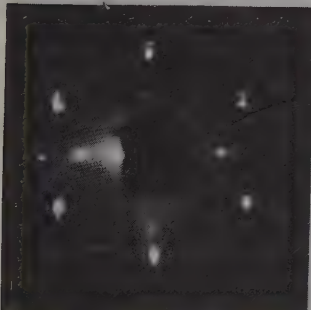
b : 50 eV



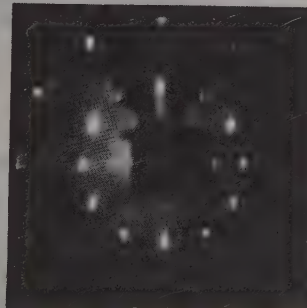
c : 60 eV



d : 50 eV



e : 65 eV



f : 106 eV

Bild 56: Beugungsdiagramme der zusätzlichen Überstrukturen auf der 110-Au-Oberfläche

Mit ähnlichen Schwierigkeiten ist die Deutung der Überstruktur III verbunden.

Wird die 110-Oberfläche bei  $580^{\circ}\text{C}$  getempert, so sind nach sieben Stunden - außer der  $(2 \times 1)$ -Struktur - die ersten schwachen Reflexe einer hexagonalen Überstruktur zu erkennen; nach einer Heizdauer von 50 Stunden ist diese hexagonale Struktur deutlich ausgebildet, Bild 56 d-f. Diese Oberflächenstruktur änderte sich auch nach mehrstündiger Temperung des Kristalls bis  $t = 700^{\circ}\text{C}$  nicht mehr.

Die Entstehungsbedingungen - relativ hohe Temperatur und nur langsame Ausbildung der Struktur - deuten auf eine echte Umstrukturierung der 110-Gold-Oberfläche hin, ähnlich den hexagonalen Überstrukturen der 111- bzw. 100-Oberflächen.

Unter der Voraussetzung von unveränderten Gitterparametern für die Grundgitterreflexe der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur ergibt sich eine Gitterkonstante von  $a = 2,88 \text{ \AA}$  für die hexagonalen Reflexe, d.h. die Atomabstände der hexagonalen Überstruktur stimmen mit denen der hexagonalen 111-Gold-Oberfläche überein.

Weitergehende Schlüsse sind vorerst jedoch nicht möglich. Eindeutige Ergebnisse von Beugungsversuchen mit langsamen Elektronen an der 110-Oberfläche sind daher nur für Temperaturen zwischen  $25^{\circ}\text{C}$  -  $400^{\circ}\text{C}$ , dem Stabilitätsbereich der "normalen"  $(2 \times 1)$ -Überstruktur, zu erwarten.

### 8.3 Die Fehlordnung der 110-Gold-Oberfläche

Bei allen dynamischen Theorien zur Beugung langsamer Elektronen wird ein zweidimensional ungestörtes, ideales Kristallgitter der Oberfläche vorausgesetzt; Abweichungen von der strengen Periodizität werden nur in der dritten Dimension, normal zur Oberfläche, zugelassen.

Realkristalle und davon besonders die Oberflächen - wegen des teilweisen Fehlens von Atomen nicht im Gleichgewicht des Kristallinnern - sind fehlgeordnet; die Baufehler im Kristallgitter sind dann nicht vernachlässigbar.

Diese Fehlordnung beeinflusst jedoch wesentlich die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen, z.B. können hierdurch Verschiebungen von Reflexlagen oder Reflexverbreiterungen bedingt sein. Diese Effekte sind mit den existierenden dynamischen Theorien nur schwer zu erklären, können auf der Grundlage einer kinematisch - statistischen Fehlordnungstheorie jedoch ohne Schwierigkeiten gedeutet werden.

Oberflächenstrukturen bzw. die zugehörigen LEED-Diagramme sind für Fehlordnungs-Diskussionen besonders geeignet. Hier kann, genügend kleine Eindringtiefe der Elektronen vorausgesetzt, die dritte Dimension in guter Näherung vernachlässigt werden, sodaß die Lösung eines zweidimensionalen (2D) Fehlordnungs-Problems notwendig ist; hierfür geeignete Beugungsbedingungen lassen sich durch hinreichend niedrige Primärenergien und schrägen Einfall der Elektronen erreichen. Die Lösung eines dreidimensionalen Fehlordnungsproblems ist grundsätzlich möglich, der mit dem Lösungs-Verfahren verbundene Rechenaufwand ist jedoch erheblich höher.

In vielen Fällen liegt nur eine eindimensional fehlgeordnete Oberfläche vor, d.h. ein statistischer Einbau von Fehlern auf Gitterplätzen in einer speziellen kristallographischen Richtung des Oberflächengitters. Dieses 1D-Problem ist im Rahmen der Fehlordnungs-Theorie exakt und relativ einfach lösbar. Für eine vorgegebene Modell-Oberfläche werden zunächst die theoretischen Wahrscheinlichkeiten des Auftretens von Baufehlern ermittelt; ein Vergleich mit den experimentellen Meßdaten liefert dann Hinweise auf evtl. erforderliche Modellkorrekturen.

Mit dieser Methode sind - trotz des für langsame Elektronen

unbekannten Strukturfaktors  $F$  - quantitative Aussagen über die Oberflächenstruktur sowie über spezifische Oberflächenenergien und -entropien möglich. Die bislang übliche LEED-Strukturdiskussion, welche den Strukturfaktor nicht berücksichtigt, nur Eigenschaften des Gitterfaktors ausnützt und allenfalls zur Bestimmung von Gitterparametern der Oberfläche ausreicht, wird damit wesentlich erweitert.

Alle erforderlichen Daten können aus einer Analyse der experimentell gefundenen Intensitätsprofile und deren Abhängigkeit von der Temperatur gewonnen werden.

Die Streuung langsamer Elektronen ist weitgehend durch Mehrfach-Streuprozesse und Absorption beherrscht. Die einzelnen Atome werden hier wie üblich durch ihr Streupotential charakterisiert. Zur Berechnung des Oberflächenstreuproblems wird der Kristall in Ketten senkrecht bzw. schräg geneigt zur Oberfläche zerlegt. Das Streupotential einer Kette setzt sich dann aus Streuprozessen innerhalb einer einzelnen und denjenigen mehrerer Ketten zusammen; letztere werden nach Beiträgen der Nachbarn zerlegt. In der 0-ten Näherung trägt nur die Kette selbst zur Streuung bei (kinematische Näherung); in der ersten Näherung werden Streuprozesse zwischen Zentralkette und nächsten Nachbarn berücksichtigt, in der zweiten Näherung auch noch die übernächsten Nachbarn.

Zur Begründung dieses Verfahrens dienen einerseits die experimentellen Ergebnisse von Energieanalysen rückgestreuter Elektronen, andererseits die theoretischen Arbeiten von Duke und Tucker [75][76][77][78][79]: die starke Absorption ist ein wesentlicher Faktor für die Streuung niederenergetischer Elektronen an Kristalloberflächen. Da ein gestreutes Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit von einem entfernten Nachbarn absorbiert wird, bietet sich der hier verwendete Lösungsweg unmittelbar an.

Hinzu kommt die Tatsache, daß die Beiträge entfernterer Nachbarn

immer einfacheren Mittelwertbildungen unterliegen; diese werden jedoch nicht mehr so stark von der spezifischen Struktur beeinflusst. Die vorliegende Arbeit kann daher auch als Kriterium für die Richtigkeit dieser Vorstellung dienen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich - auch ohne detaillierte Berechnung -, daß Schwierigkeiten im Grenzfall der strengen Ordnung auftreten könnten, da mit steigendem Ordnungsgrad immer mehr Nachbarn bei der Berechnung einbezogen werden müßten. Die Streuwerte der "Komplexionen" selbst könnten also anomal werden und das Reflexprofil beeinflussen. (Übergang zur streng dynamischen Lösung). In dem hier zugänglichen Bereich der Auflösung - ungefähr einige hundert Angström - wurden jedoch auch bei hohen Ordnungsgraden keine bedeutenden Abweichungen beobachtet.

Von den drei untersuchten, verschieden orientierten Goldoberflächen ist die 110-Fläche für eine Fehlordnungsdiskussion besonders geeignet. Dem 110-Grundgitter ist eine stabile (2 x 1)-Überstruktur überlagert. Das Beugungsdiagramm läßt die 1D-Fehlordnung sofort erkennen: die zweifache Überperiode in  $[001]^*$ -Richtung des reziproken Gitters weist Fehler auf; neben scharfen Reflexen werden diffuse Interferenzen mit Linienverbreiterungen in  $[001]^*$ -Richtung beobachtet.

### 8.31 Allgemeine Grundlagen der Fehlordnungs-Theorie

Die Intensität der gestreuten Elektronen ist in der kinematischen Näherung durch einen Ausdruck der Form

$$I \sim |F|^2 \cdot |G|^2$$

bestimmt.

Bei Berücksichtigung eindimensionaler Fehlordnung lautet die Bestimmungsgleichung für die gebeugte Intensität |84|

$$I = R \cdot \sum_{m=-(N_3-1)}^{m=+(N_3-1)} (N_3 - |m|) F_j F_{j+m}^* \exp [i m A_3]$$

mit der Abkürzung R für den zweidimensionalen Gitterfaktor des ungestörten "Restgitters":

$$R = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2}$$

Das Fehlordnungs-Problem ist gelöst, wenn für ein vorgegebenes, spezielles Oberflächenmodell bzw. auf Grund von experimentell ermittelten Daten aus Reflexprofilen, der Mittelwert  $F F_m^*$  bestimmt ist und die theoretischen mit den gemessenen Intensitäten übereinstimmen.

Zur Bestimmung des Mittelwertes  $F F_m^*$  werden zunächst die Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$ , - die Wahrscheinlichkeit, daß auf eine Ebene bzw. Kette mit dem Streuvermögen  $F_1$  eine weitere mit  $F_1$  folgt -,  $1 - \alpha_1$ , - Wahrscheinlichkeit, daß auf  $F_1$  ein  $F_2$  folgt - und ähnlich  $\alpha_2$  bzw.  $(1 - \alpha_2)$  definiert; danach wird nach H. Jagodzinski [85] folgender Ansatz gelöst:

$$F F_m^* = \sum_i \sum_k p_i p_{ik}^{(m)} F_i F_k^* ;$$

darin ist:  $p_i$  = Wahrscheinlichkeit beim Durchlaufen des Kristalls eine Netzebene bzw. - für die Oberfläche - eine Kette mit dem Strukturfaktor  $F_i$  zu finden

$p_{ik}^{(m)}$  = Wahrscheinlichkeit nach m Netzebenen (Ketten) eine solche mit  $F_k$  zu finden, wenn die Ausgangsnetzebene (-Kette) den Strukturfaktor  $F_i$  hatte.

Die Ermittlung der Wahrscheinlichkeiten  $p_{ik}^{(m)}$  kann nach der Methode der Differenzengleichung d.h. durch Aufstellung einer

Rekursionsformel für die  $P_{ik}^{(m)}$  oder nach der Matrixmethode d.h. durch Bildung einer Matrix aus den einzelnen Wahrscheinlichkeiten  $P_{ik}^{(m)}$  erfolgen [86].

Beide Methoden führen auf eine inhomogene Gleichung m-ten Grades - der Grad ist abhängig von Voraussetzungen wie Reichweite S der Wechselwirkungen oder der Zahl der verschiedenen Netzebenen - für die Bestimmung der  $P_{ik}^{(m)}$  :

$$P_i P_{ik}^{(m)} = \sum_j C_{ik}^{(j)} \lambda_j^m \quad \text{mit}$$

$$C_{ik}^{(j)} = \sum_v \sum_\mu P_v C_{v\mu}^{(j)} .$$

Über die Bildung der homogenen Gleichung

$$\sum_j C_{ik}^{(j)} \lambda_j^m = 0$$

werden die partikulären Lösungen mit den Eigenwerten  $\lambda_1$  bis  $\lambda_m$  aufgesucht, aus denen sich dann die allgemeine Lösung für den Mittelwert  $F F_{j+m}^*$  in der Form

$$\overline{F F_{j+m}^*} = \sum_{i,k} P_i P_{ik}^{(m)} F_i F_k^* = \sum_{i,k} C_{ik}^{(j)} \lambda_j^m$$

ergibt, hierin gilt

$$\sum_{i,k} C_{ik}^{(j)} = K_j = B_j + i D_j$$

Der Einfluß von Symmetrie-Beziehungen des Kristalls auf die Zahl der für eine Lösung notwendigen Eigenwerte  $\lambda_m$  ist in der speziellen Literatur dargestellt [86].

Nach Bestimmung der Konstanten  $K_j$  - für symmetrische Reflexe

rein reell, für asymmetrische komplex - aus den Randbedingungen, ist der Mittelwert  $F F_{j+m}^*$  gegeben durch

$$\overline{F F_{j+m}^*} = \sum_j K_j \lambda_j^m$$

und die Summation in der Intensitätsgleichung kann ausgeführt werden.

Die Endformel für die von einem eindimensional fehlgeordneten Kristall bzw. einer Oberfläche zurückgestreute Intensität lautet dann

$$I = R \left[ K_1 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + \sum_{v=2}^n \frac{B_v (1 - |\lambda_v|^2)}{1 - 2 |\lambda_v| \cos A_3 + |\lambda_v|^2} \right]$$

für symmetrische Reflexe und

$$I = R \left[ K_1 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + \sum_{v=2}^n \left( \frac{B_v (1 - |\lambda_v|^2)}{1 - 2 |\lambda_v| \cos A_3 + |\lambda_v|^2} - 2 D_v \frac{|\lambda_v| \sin A_3}{1 - 2 |\lambda_v| \cos A_3 + |\lambda_v|^2} \right) \right]$$

für asymmetrische Reflexe.

Das erste Glied der Intensitätsgleichung repräsentiert - entsprechend dem dreidimensionalen Gitterfaktoren des ungestörten Gitters - die scharfen Reflexe; der erste Ausdruck in der Summe liefert den symmetrischen Verlauf des Intensitätsprofils der diffusen Interferenzen, der zweite beschreibt die asymmetrischen Intensitätsanteile.

Liegt keine Fehlordnung vor, nehmen alle Eigenwerte  $\lambda_v$  den Wert 1 an und die Intensitätsgleichung geht in den bekannten

Ausdruck für die am ungestörten Kristall gestreute Intensität über

$$I_R = I_O |G|^2 |F|^2 .$$

Die Intensitätsverteilung der Reflexprofile des fehlgeordneten Kristalls hängt im einzelnen ab von:

1. den Konstanten B bzw. D, welche beide das Streuvermögen F bzw.  $F_j$  enthalten und somit die Intensität stark beeinflussen. Im Fall der Röntgenbeugung ist das Fehlordnungsproblem mit den bekannten F-Daten allgemein lösbar, d.h. die theoretisch ermittelten Intensitäten können mit gemessenen Daten verglichen werden. Für die Lösung eines Fehlordnungs-Problems der Oberfläche mit langsamen Elektronen sind vorerst- wegen der unbekannten F-Werte - nur experimentell aus den Linienprofilen bestimmte Konstanten B und D verfügbar; eine allgemeine theoretische Berechnung der Konstanten ist noch nicht möglich.
2. Die Eigenwerte  $\lambda_v$  sind mit den Fehler-Wahrscheinlichkeiten  $\alpha$  gekoppelt und bestimmen die Breite der Intensitätslinie. Außerdem sind die Wahrscheinlichkeiten  $\alpha$  über die Beziehung

$$\alpha = \frac{e^{-\frac{\bar{V}}{kT}}}{2 \cosh \frac{\bar{V}}{kT}}$$

mit den Wechselwirkungsenergien V verbunden; es besteht somit ein direkter Zusammenhang von Wechselwirkungsenergien mit den Linienbreiten. Die "Wechselwirkungsenergie" V wird hier zunächst formal eingeführt; in der späteren Auswertung zeigt sich, daß V - für das spezielle Problem - der freien Energie

$$F = U - TS$$

entspricht.

3. Durch  $A_3 = 2 \pi l + \phi$  werden Verschiebungen in den Reflexlagen berücksichtigt;  $l$  ist der übliche Miller-Index in  $C^*$ -Richtung und  $\phi$  der Winkel um den der Reflex verschoben ist.
4. Die Bezeichnungen  $R$  und  $N_3$  haben die bereits genannte Bedeutung.

Diese hier nur kurz skizzierte für die Röntgenbeugung abgeleitete Fehlordnungs-Theorie - ausführliche Darstellungen sind für Röntgenexperimente in der Spezialliteratur zusammengefaßt [85][86] - ist unverändert auch auf die Interpretation von Intensitätsprofilen aus LEED-Messungen anwendbar. Außer einer expliziten theoretischen Bestimmung der Konstanten  $K_j$  sind keine grundsätzlichen Schwierigkeiten vorhanden; selbst Mehrfachstreuung oder über die nächsten Nachbarn hinausreichende Wechselwirkungen sind mit einer erweiterten Statistik für eine statistisch geordnete Oberflächenstruktur und hinreichend kleine Elektronenenergien erfaßbar.

### 8.32 Modelle der 110-Gold-Oberfläche

Das Beugungsdiagramm der 110-Gold-Oberfläche mit der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur beweist eindeutig die eindimensionale Fehlordnung des Oberflächengitters. Die Reflexe sind teilweise in  $[001]^*$ -Richtung diffus. Diese Linienverbreiterungen sind besonders bei niedrigen Primärenergien der Elektronen vorhanden und werden mit wachsender Energie geringer d.h. die Fehlordnung ist auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkt, ohne wesentliche Reichweite unter die obersten Atomlagen. In der  $[110]^*$ -Richtung ist die Oberfläche dagegen weitgehend ungestört. Bild 53a-f. Einer Fehlordnungs-Interpretation dieser Beugungsdiagramme können die folgenden beiden Oberflächenmodelle zugrunde gelegt werden: Einmal eine ebene Fläche mit eingelagerten Ketten unterschiedlichen Streuvermögens, zum anderen eine auf-

gerauhte Goldoberfläche deren Ketten aus gleichartigen Atomen bestehen und sich nur durch die spezielle Lage in ihrem Streuvermögen unterscheiden.

Beide Modelle sollen nun näher untersucht werden.

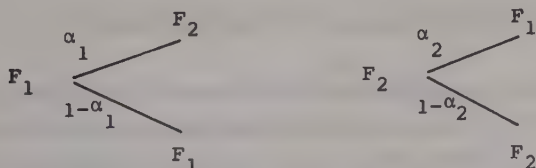
### 8.321 Ebene Oberfläche

Das erste Modell setzt eine ebene Oberfläche voraus. Die Oberflächenatome sind in Form von Ketten angelagert; in der  $[110]$  -Richtung sind die Atome dichtest gepackt. Die  $(2 \times 1)$ -Überstruktur entsteht durch eine alternierende Folge von Ketten unterschiedlichen Streuvermögens d.h. die eine Kettenart hat das Streuvermögen  $F_1$ , die zweite Kettenart hat den Wert  $F_2$ ; diese Voraussetzungen sind bei Bildung der Überstruktur durch adsorbierte Fremdatome erfüllt. Die Reihenfolge dieser Ketten ist nicht streng periodisch, sondern mit einem statistischen Fehler behaftet - Bild 57.

Zur Lösung des Fehlerrangordnungsproblems sind die einzelnen Fehlerwahrscheinlichkeiten zu ermitteln; diese sind folgendermaßen definiert:

Auf die Kette mit dem Streuvermögen  $F_1$  folgt mit der Wahrscheinlichkeit  $\alpha_1$  eine solche mit  $F_2$  bzw. mit der Wahrscheinlichkeit  $1 - \alpha_1$  eine solche mit dem Streuvermögen  $F_1$ .

Die Darstellung des Nachfolgeschemas lautet dann:



Bei der Beugung mit langsamen Elektronen ist die Mehrfachstreuung - im Gegensatz zur Röntgenbeugung - nicht vernachlässig-

bar. Das Modell mit einzelnen voneinander unabhängigen Ketten ist sicher zu einfach. Eine realistischere Darstellung sollte Wechselwirkungen der einzelnen Ketten untereinander berücksichtigen d.h. die Anlagerung einer Kettensorte ist nicht unabhängig von den bereits vorhandenen Ketten.

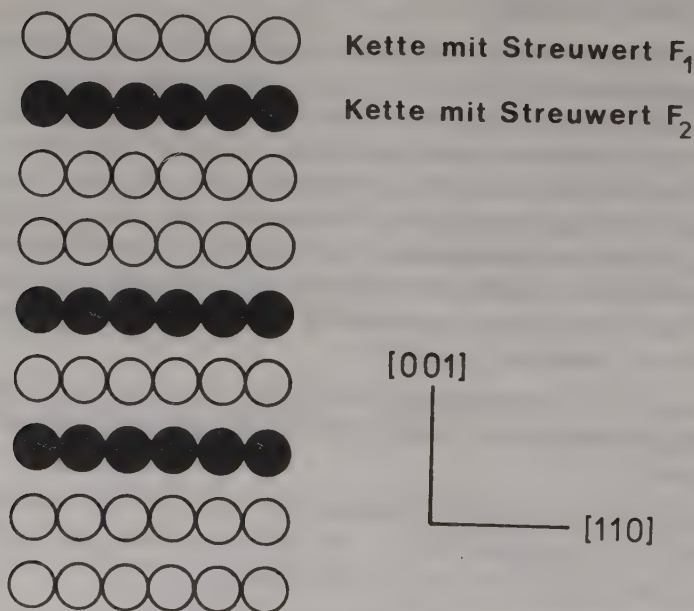


Bild 57: Modell der ebenen 110-Au-Oberfläche

Das hier diskutierte Modell soll auf eine Wechselwirkung der Reichweite  $s = 1$ , auf die nächsten Nachbarn beschränkt bleiben; die Einbeziehung übernächster bzw. weiterer Nachbarn und somit die Berücksichtigung von Mehrfachstreu-Prozessen höherer Ordnung bietet jedoch keine grundsätzlichen Probleme.

Die entsprechenden Wechselwirkungsenergien zwischen den Ketten

$$V_{11}, V_{12}, V_{21}, V_{22} \quad \text{mit} \quad V_{12} = V_{21}$$

sind mit den Fehlerwahrscheinlichkeiten verkoppelt; es gilt

$$\alpha_1 = \frac{e^{-\frac{V_{12}}{2kT}}}{e^{-\frac{V_{11}}{2kT}} + e^{-\frac{V_{12}}{2kT}}} \quad \alpha_2 = \frac{e^{-\frac{V_{21}}{2kT}}}{e^{-\frac{V_{21}}{2kT}} + e^{-\frac{V_{22}}{2kT}}}$$

mit

$$\bar{V}_1 = \frac{V_{11} - V_{12}}{2}, \quad \bar{V}_2 = \frac{V_{22} - V_{21}}{2} \quad \text{und} \quad \frac{\bar{V}_1}{kT} = V_1$$

folgt dann

$$\alpha_1 = \frac{e^{-V_1}}{2 \cosh V_1} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_2 = \frac{e^{-V_2}}{2 \cosh V_2}$$

In der Komplexionsstatistik und damit bei der Aufstellung des vollständigen Nachfolgeprinzips ist zu berücksichtigen, daß die Einzelkette durch ein Kettentripel ersetzt ist. Die Einzelheiten des Lösungsverfahrens sind ausführlich im Anhang 11.11 dargestellt.

Nach Bildung der Eigenwert-Matrix, Aufsuchen aller Lösungen  $\lambda_i$  der zugehörigen Eigenwertgleichung, - für das vorliegende Problem ergibt sich

$$\lambda_1 = 1, \quad \lambda_2 = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2), \quad \lambda_3 \text{ bis } \lambda_8 = 0, -$$

Bestimmung des Mittelwertes

$$\overline{F F_{j+m}^*} = K_1 \lambda_1^m + K_2 \lambda_2^m$$

und Ermittlung der reellen Konstanten  $K_1$ ,  $K_2$  kann die Summation der Intensitätsgleichung erfolgen. Die von der fehlgeordneten Modell-Oberfläche zurückgestreute Intensität ist dann:

$$I \sim K_1 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + K_2 \frac{1 - \lambda_2^2}{1 - 2 \lambda_2 \cos A_3 + \lambda_2^2}$$

Dieses Modell beschreibt - wenigstens in der hier benutzten vereinfachten Form - neben scharfen Interferenzen, deren Intensität von  $K_1$  abhängt, nur symmetrisch diffuse Reflexe. Die gemessene Intensitäts-Asymmetrie der Reflexprofile und die beobachtete 1-Abhängigkeit der Reflexdiffusität - vergl. hierzu Bild 53 a - d - können, auch nach Erweiterung der Statistik, mit diesem Modell nicht erfaßt werden.

Adsorbierte Fremdatome scheiden für die Erklärung der (2 x 1)-Überstruktur aus, d.h. die Modelldiskussion bestätigt die Ergebniss der Auger-Spektroskopie. Für die Interpretation der vorliegenden LEED-Intensitäten ist das Modell der ebenen Oberfläche jedoch nicht geeignet.

### 8.322 Stufenmodell der 110-Fläche

Die Voraussetzung einer völlig ebenen 110-Fläche ist bei der realen Oberfläche offensichtlich nicht erfüllt.

Durch An- bzw. Abbau einzelner Ketten tritt eine Aufrauhung der Flächen ein - Bild 58; die einzelnen Ketten befinden sich nun teilweise in unterschiedlichen Höhenlagen. Die (2 x 1)-Überstruktur in der Oberfläche ist dann nicht mehr eine Folge

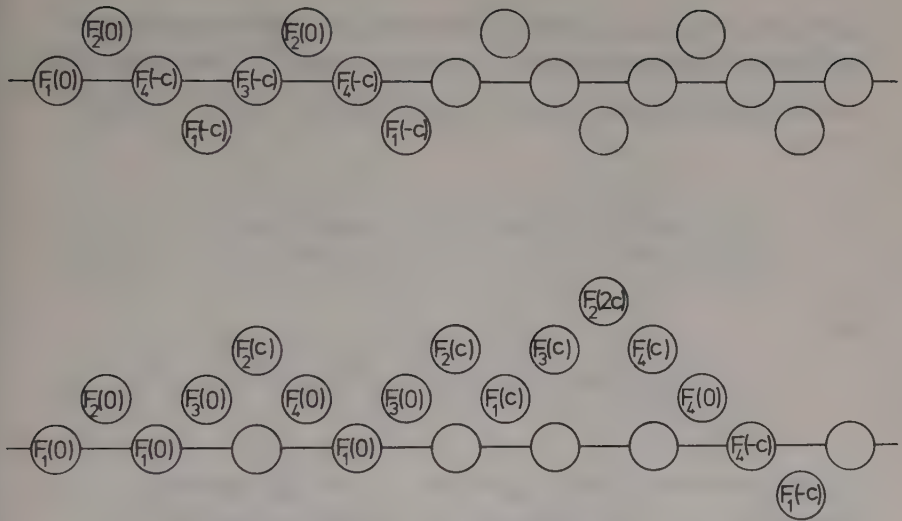


Bild 58: Stufenmodell der 110-Au-Oberfläche

von angelagerten Einzelketten unterschiedlichen Streuvermögens, sondern durch Lücken in der Kettenfolge bedingt; Ketten mit verschiedenen Streuwerten sind dabei nicht ausgeschlossen. Der Kettenaufbau in der dichtestgepackten [110] - Richtung bleibt weiterhin ungestört; in der [001] -Richtung tritt jedoch weitgehend periodisch - nur mit einem gewissen statistischen Fehler - der Ausfall ganzer Ketten ein.

Damit kann nun - ähnlich wie für das erste Modell - das Fehlordnungs-Problem angesetzt werden. Die Mehrfachstreuung wird wieder durch Berücksichtigung der Wechselwirkung unmittelbarer Nachbarn erfaßt.

Das Modell enthält vier Kettenarten, die sich gegenüber ihren nächsten Nachbarn unterscheiden; Ketten gleichen Streuvermögens können in verschiedenen Höhenlagen vorkommen, d.h.

bei der Formulierung des Streuproblems sind Phasenfaktoren der Form  $e^{i\varphi}$  - mit  $\varphi = 2\pi lc$ ,  $c$  = Konstante - zu berücksichtigen.

Die Wechselwirkungsenergien  $V_{ik}$  sind wieder über die Beziehungen

$$\alpha_1 = \frac{e^{-V_1}}{2 \cosh V_1} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_2 = \frac{e^{-V_3}}{2 \cosh V_3}$$

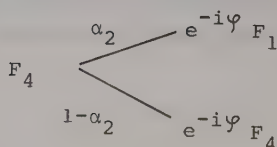
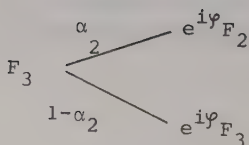
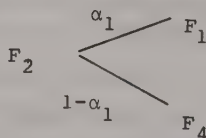
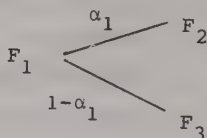
und

$$V_1 = \frac{V_{13} - V_{12}}{2kT} \quad \text{und} \quad V_3 = \frac{V_{33} - V_{32}}{2kT}$$

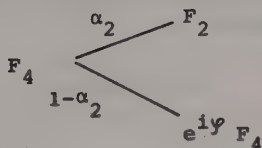
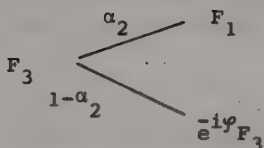
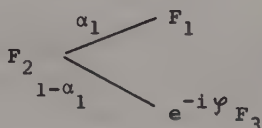
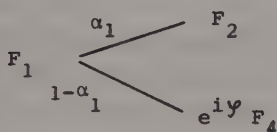
mit den Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  verbunden. Dabei sind - um das Problem zu vereinfachen - die Wechselwirkungsenergien symmetrisiert, d.h. es gilt

$$V_{12} = V_{21} \quad V_{13} = V_{24} \quad V_{32} = V_{41} \quad V_{33} = V_{44}$$

Die Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  sind wieder über das Nachfolgeschema definiert; unter Berücksichtigung des Phasenfaktors  $e^{i\varphi}$  gilt:



bzw. wegen Änderung der Wahrscheinlichkeiten bei Umkehr der statistischen Reihenfolge und mit den Vertauschungssymmetrien der  $V_{ik}$



Die Auflösung der zugehörigen Eigenwertmatrix - die Einzelheiten des Lösungsverfahrens sind im Anhang dargestellt - liefert folgende biquadratische Eigenwertgleichung:

$$\lambda^4 - (1-\alpha_2) \cos\varphi \lambda^3 - [\alpha_1^2 - (1-\alpha_2)^2] \lambda^2 + 2\alpha_1(\alpha_1-\alpha_2) \cos\varphi \lambda$$

$$- (\alpha_2 - \alpha_1)^2 = 0$$

Eine allgemeine Lösung dieser Gleichung ist nicht erforderlich.

Für die Interpretation der gemessenen LEED-Intensitäten ist ein vereinfachtes Modell mit einer Beschränkung auf spezielle Kettenfolgen bereits ausreichend. Wird nur eine geringe Oberflächenrauigkeit vorausgesetzt, so ist  $\alpha_2$  ungefähr 1 d.h. eigene Kettenfolgen  $F_3$  auf  $F_3$  bzw.  $F_4$  auf  $F_4$  sind dann unwahrscheinlich.

Mit  $\alpha_2 = 1$  folgt die vereinfachte Eigenwertgleichung:

$$\lambda^4 - \alpha_1^2 \lambda^2 - 2 \alpha_1 (1 - \alpha_1) \cos \varphi \lambda - (1 - \alpha_1) = 0$$

Die Lösungen dieser Gleichung können numerisch mit Hilfe eines Rechners durch Einsetzen aller möglichen  $\lambda$  und  $\alpha_1$  im Wertebereich zwischen 0 und 1 mit jeder erforderlichen Genauigkeit ermittelt werden.

Nach der Mittelwertbildung für  $F_{j+m}^*$  und Ausführung der Summation ergibt sich wieder die gesuchte Intensitätsverteilung für dieses spezielle Modell; die gestreute Intensität ist proportional:

$$I \sim K_1 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + \sum_{v=2}^n \left[ \frac{B_v (1 - |\lambda_v|^2)}{1 - 2 |\lambda_v| \cos A_3 + |\lambda_v|^2} - \frac{2 D_v |\lambda_v| \sin A_3}{1 - 2 |\lambda_v| \cos A_3 + |\lambda_v|^2} \right]$$

Ähnlich dem ersten Modell beschreibt diese Intensitätsgleichung wieder einen scharfen Reflex, dessen Intensität proportional zu  $K_1$  ist und den symmetrischen Anteil diffuser Interferenzen, deren Intensität bzw. Linienbreite von  $B_v$  bzw.  $\lambda_v$  abhängt. Zusätzlich werden jedoch durch das zweite Glied unter der Summe die asymmetrischen Anteile der diffusen Reflexe erfaßt. Die einzelnen Eigenwerte  $\lambda_v$  beschreiben jeder für sich einen Reflex.

Auf der Grundlage dieses Oberflächenmodells ist somit eine Interpretation der gemessenen LEED-Intensitäten möglich. Eine explizite theoretische Bestimmung der Konstanten ist wegen der

unbekannten Streufaktoren nicht durchführbar. Mit dem vorliegenden Verfahren kann jedoch das Streuvermögen  $F$  über eine experimentelle Bestimmung der Konstanten direkt ermittelt werden.

In dieser Arbeit wird nur die Intensität und das Profil von zwei Reflexen - einem Grundgitter- und einem Überstrukturreflex - bei konstanter Elektronenenergie in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur gemessen; die ermittelten Konstanten - nur für einen einzelnen Reflex konstant, sonst jedoch Funktionen von  $F$  - lassen daher keine Abhängigkeit vom Streuvermögen erkennen. Intensitätsmessungen an gleichen Reflexen bei variiert Primärenergie sollten - bei Anwendung dieses Auswerte-Verfahrens - den Einfluß der Streufaktoren in den Konstanten erkennen lassen.

### 8.33 Messung der Intensitätsprofile

Zur Ermittlung von Intensitätskurven  $I(E_p)$  in Abhängigkeit von der Primärenergie wird mit feststehendem Faraday-Käfig die Integralintensität der einzelnen Reflexe gemessen; Bewegungen des Meßbechers sind nur zur Korrektur auf Maximal-Intensität notwendig. Für die Lösung des Fehlordnungs-Problems wird neben der Integralintensität zusätzlich der Verlauf des Reflexprofils benötigt; die Intensitätsmessung wird damit winkelabhängig und ist nur mit bewegtem Detektor durchführbar, d.h. die Intensitätsverteilung im Reflex wird in Abhängigkeit von der Meßbecherstellung bzw. von Längeneinheiten des reziproken Gitters bestimmt. Zur Ermittlung der Integralintensität ist eine nachträgliche graphische Integration über das Reflexprofil notwendig.

Die spezielle Geometrie der verwendeten Meßanordnung und das zugehörige reziproke Gitter sind in Bild 59a,b dargestellt.

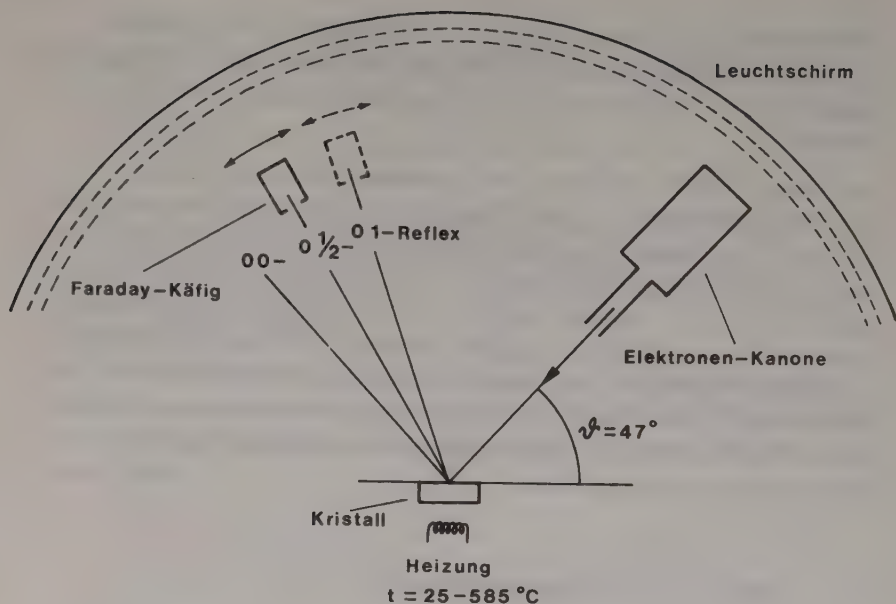


Bild 59a: Anordnung von Elektronenkanone und Faraday-Käfig bei der Messung von Reflexprofilen

Vor der Messung wurde das Beugungsdiagramm auf dem Leuchtschirm visuell einjustiert. Die vorgegebenen Einstelldaten - Primärenergie  $E_p = 68 \text{ eV}$ , Einstrahlwinkel  $\vartheta_0 = 47^\circ$ , Azimuthwinkel  $\varphi = 30^\circ$  - waren für alle Messungen konstant.

Zur Feinjustierung wurde bei einer Oberflächentemperatur von  $t = 25^\circ\text{C}$  mit dem Faraday-Käfig - durch leichte Variationen der Meßbechereinstellung, der Ablenkplattenpotentiale und der Lagen der Kompensationsmagneten - das Intensitätsmaximum des Einzelreflexes bestimmt. Der hiermit festgelegte Nullpunkt der Meßbecherverstellung sowie die anderen Einstelldaten blieben dann ebenfalls bei allen Messungen unverändert.

Zur Messung des Reflexprofils wurde der Messbecher längs der



Die Linearbewegung des Meßbechers war mit der X-Achse eines Koordinatenschreibers gekoppelt. Auf der Y-Achse des Schreibers wurde die Intensität - Messung des Stroms auf die Auffängerelektrode des Faraday-Käfigs mit einem Elektrometerverstärker - registriert. Die eindeutige Zuordnung von Meßbecher-Stellung und Intensitätsverteilung ist damit gewährleistet. Um eine Verfälschung des Meßstroms durch innerhalb des Faraday-Käfigs ausgelöste Sekundärelektronen zu vermeiden, befand sich der Meßbecher auf einem positiven Saugpotential von 30 Volt; der inelastisch gestreute Intensitäts-Anteil wurde durch das Gegenfeld unterdrückt.

Die erste Messung erfolgte bei einer Kristalltemperatur von  $25^{\circ}\text{C}$ , alle weiteren bei stufenweise erhöhter Temperatur nach erreichtem Temperaturgleichgewicht. Zur Temperaturmessung wurde ein Pt-PtRh-Thermoelement, ein Millivoltmeter mit geeichter Temperaturskala und ein Kompensator benutzt. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichts wurde angenommen, wenn Änderungen des Kompensator-Anzeigeinstrumentes nicht mehr zu beobachten waren. Danach war jeweils 10 Minuten nach Erhöhung der Heizleistung Temperaturgleichgewicht erreicht. Um auch geringe Temperaturverschiebungen auszuschließen, wurde die Oberfläche noch weitere fünf Minuten auf dieser Temperatur gehalten, bevor die Intensitätsmessung erfolgte.

Nach diesem Schema wurde die Temperaturabhängigkeit der Intensität des Überstrukturereflexes ( $0\frac{1}{2}$ ) im Temperaturbereich von  $25^{\circ}\text{C}$  -  $515^{\circ}\text{C}$  bzw.  $515^{\circ}\text{C}$  -  $25^{\circ}\text{C}$  und des Grundgitterreflexes (01) zwischen  $25^{\circ}\text{C}$  und  $585^{\circ}\text{C}$  bzw.  $585^{\circ}\text{C}$  -  $25^{\circ}\text{C}$  verfolgt.

Mit steigender Temperatur nimmt die Reflexintensität ab. Im Temperaturbereich von  $25^{\circ}\text{C}$  -  $400^{\circ}\text{C}$  verläuft die Intensitätsabnahme nach einer e-Funktion bzw. in logarithmischer Darstellung auf Geraden mit gleicher Steigung für den Grundgitter- wie den Überstrukturereflex - Bild 60.

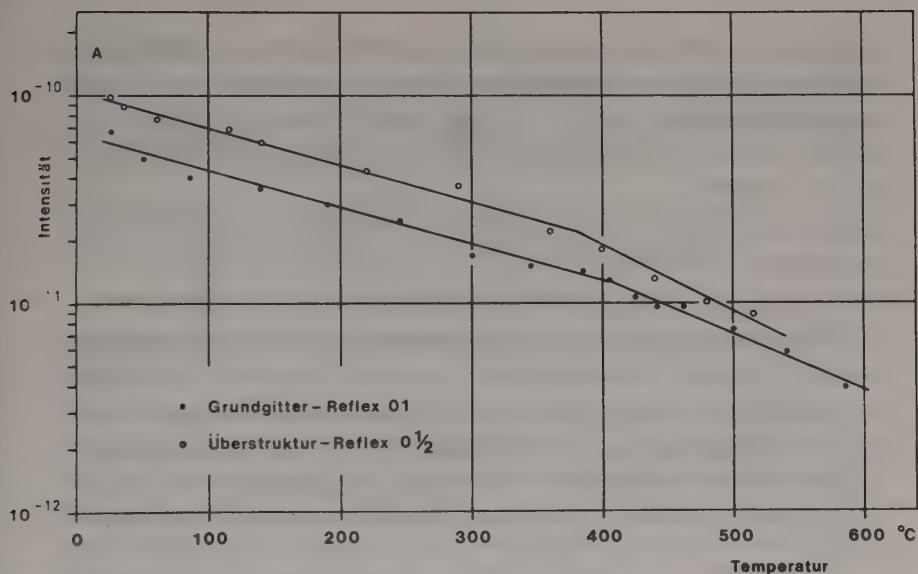


Bild 60: Abhängigkeit der Integral-Intensität des 01-Grundgitter- bzw.  $0 \frac{1}{2}$  - Überstruktur-Reflexes von der Temperatur.

Zwischen  $380^{\circ}\text{C}$  und  $410^{\circ}\text{C}$  knicken diese Geraden ab; der Anstieg ist größer und für beide Reflexe verschieden. Diesem Knick in der Intensitätskurve  $I(t)$  entspricht das Verschwinden der Überstrukturreflexe im Beugungsdiagramm, Bild 55; die - gegenüber dem Leuchtschirm - erhöhte Nachweisempfindlichkeit des Faraday-Käfigs erlaubte die weitere Beobachtung der Reflexe bis zu den angegebenen Maximaltemperaturen.

Bei noch höheren Temperaturen wurde die Intensitätsmessung unsicher, d.h. die Reflexintensität unterschied sich nur noch wenig vom allgemeinen Untergrund; die zunehmende Reflexverbreiterung erschwerte zudem eine genaue Festlegung des Interferenzmaximums.

Die Intensitätsmessung ist hierbei nicht durch die Nachweispempfindlichkeit des Meßkreises begrenzt - der Nachweis eines Elektronenstromes von  $10^{-15}$  A ist noch möglich -, sondern allein durch die Schwierigkeit Reflex- und Untergrundintensität zu trennen.

Auf eine erweiterte Messung der Intensitätsabhängigkeit  $I(t)$  wurde daher verzichtet.

Die Verschiebung der Interferenzmaxima infolge erhöhter Schwingungsamplituden der Oberflächenatome sind vernachlässigbar.

Nach Abkühlung des Kristalls auf Raumtemperatur wurden die Intensitätsmaxima der beiden Interferenzen zusammen mit den einzelnen Justierparametern nochmals kontrolliert und auf die Übereinstimmung mit den Maxima vor dem Heizversuch überprüft.

#### 8.34 Auswertung der Intensitätsmessungen

Das angewendete Meßverfahren ergab unmittelbar die Intensitätsprofile der Interferenzen; die Integralintensitäten wurden durch nachträgliche graphische Integration ermittelt.

Eine direkte Anwendung der Intensitätsformeln aus der Fehlordnungstheorie auf die gemessenen Reflexprofile ist nicht zulässig. Durch die Faltung der apparativen Linie mit der wahren Intensitätsverteilung sind alle Profile verbreitert; eine direkte Bestimmung der Fehlordnungsparameter aus den gemessenen Reflexbreiten liefert falsche Ergebnisse, d.h. die richtigen Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha_i$  bzw. Eigenwerte  $\lambda_i$  können nur über das eigentliche Intensitätsprofil - nach Eliminierung aller apparativen Einflüsse - ermittelt werden. Zur Durchführung der dazu notwendigen Entfaltung ist die

Kenntnis der experimentellen bzw. apparativen Anteile in der Reflexbreite erforderlich; von Bedeutung sind im einzelnen:

1. die analytische Form der apparativen Linie und die Linienbreite in Abhängigkeit vom Beugungswinkel.
2. die Divergenz des Primärstrahls bzw. der gebeugten Strahlen.
3. die analytische Form des gemessenen Reflexprofils
4. die Integralintensität der gemessenen Linie.

Die apparative Linie ist wieder das Faltungsprodukt der Primärstrahl- mit der Detektorfunktion und in dieser Form in allen experimentell ermittelten Intensitätskurven enthalten. Das Linienprofil wurde für verschiedene Elektronenenergien - nach Herausschwenken des Kristalls aus dem Strahlengang, um Beugung des Elektronenstrahls an der Oberfläche zu vermeiden - durch direkte Messung mit dem Faraday-Käfig experimentell bestimmt; die Abhängigkeit der Halbwertsbreite (HWB) der Linien von der Primärenergie zeigt Bild 9A im Anhang. Die Intensitätsverteilung der apparativen Linie - in Bild 8A im Anhang für eine Elektronenenergie von 100 eV dargestellt - wird in guter Näherung durch die Gauß-Funktion

$$y = a \cdot e^{-h^2 x^2}$$

beschrieben.

Zur Entfaltung der gemessenen Intensitätsverteilung des direkt am Kristall reflektierten 00-Strahls kann dieses apparative Linienprofil unmittelbar verwendet werden.

Bei der Auswertung der Interferenzprofile von (h,k)-Reflexen ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Breite der Apparativlinie mit der Divergenz des Primärstrahls zusammenhängt, d.h. eine Funktion des Beugungswinkels ist.

Die Winkelabhängigkeit der apparativen Linienbreite kann nach

Trennung von Primärstrahl- und Detektorfunktion über die Divergenz des Primärstrahls ermittelt werden.

Aus der Primärstrahl-Divergenz wird zunächst über das reziproke Gitter der 110-Gold-Oberfläche für die speziellen Beugungsbedingungen - Primärenergie  $E_p = 68$  eV, Einstrahlwinkel  $\vartheta_0 = 47^\circ$ , Azimutwinkel  $\varphi = 30^\circ$  - die Divergenz der gebeugten Strahlen abgeleitet, Bild 61; daraus ergibt sich dann die bei der Entfaltung der  $O_2^1$  bzw. O1-Reflexprofile zu berücksichtigende Halbwertsbreite der Apparatefunktion.

Für die Beugungswinkel von  $\vartheta = 47^\circ$  entsprechend dem OO-Reflex bzw.  $\vartheta = 60^\circ$  für den  $O_2^1$  - Reflex und  $\vartheta = 71,5^\circ$  für den O1-Reflex werden folgende Werte ermittelt:

|            |                |     |                          |
|------------|----------------|-----|--------------------------|
| Divergenz: | $\alpha = 40'$ | für | OO-Strahl (Primärstrahl) |
|            | $\alpha = 34'$ | für | $O_2^1$ -Strahl          |
|            | $\alpha = 30'$ | für | O1-Strahl                |

und die entsprechende zu berücksichtigende Halbwertsbreite der Apparatefunktion <sup>+)</sup> :

$$HWB_{OO} = 1.175^\circ \hat{=} 3.92 \text{ mm für den OO-Reflex}$$

$$HWB_{O_2^1} = 1.13^\circ \hat{=} 3.78 \text{ mm für den } O_2^1\text{-Reflex}$$

$$HWB_{O1} = 1.10^\circ \hat{=} 3.67 \text{ mm für den O1-Reflex}$$

Das Intensitätsprofil der Reflexe ( $O_2^1$ ) bzw. (O1) wird in guter Näherung durch die Cauchy-Funktion:

$$Y = \frac{K}{1+k^2 x^2}$$

beschrieben - Bild 62.

Alle notwendigen Voraussetzungen für die Durchführung der Entfaltung sind damit gegeben.

<sup>+)</sup>  am Ort des Faraday-Käfigs.

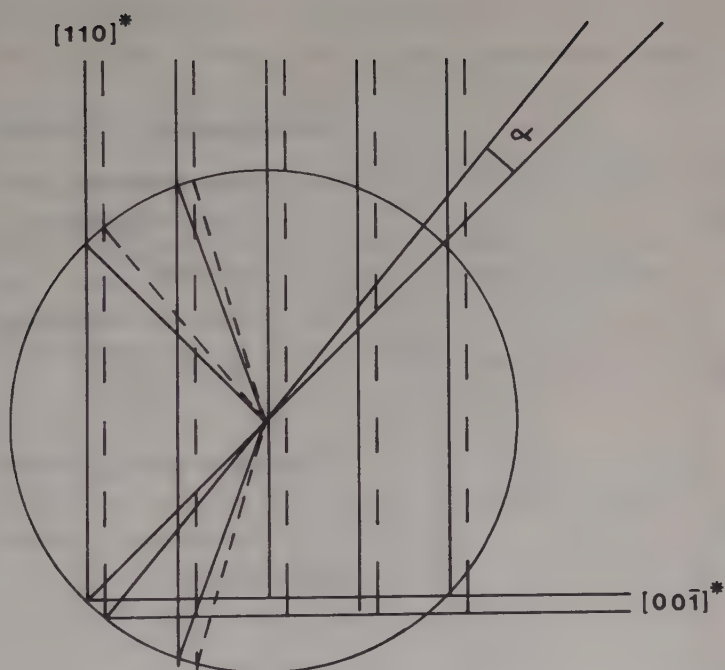


Bild 61: Ewaldsche Konstruktion zur Ermittlung der Strahldivergenz in Abhängigkeit vom Beugungswinkel.

Ewaldkreis für  $E_p = 68 \text{ eV}$

Primärstrahl-Divergenz  $\alpha$

Einstrahlwinkel  $\vartheta_0 = 47^\circ$

Die Abhängigkeit der Primärstrahl-Divergenz kann ebenso durch ein reziprokes Gitter und zwei um den Nullpunkt gedrehte Ewaldkreise oder durch einen Ewaldkreis und zwei um den Öffnungswinkel des Primärstrahls gekippte rez. Gitter dargestellt werden. Alle drei Darstellungen sind äquivalent. Das obige Verfahren hat allein den Vorteil der größeren Anschaulichkeit.

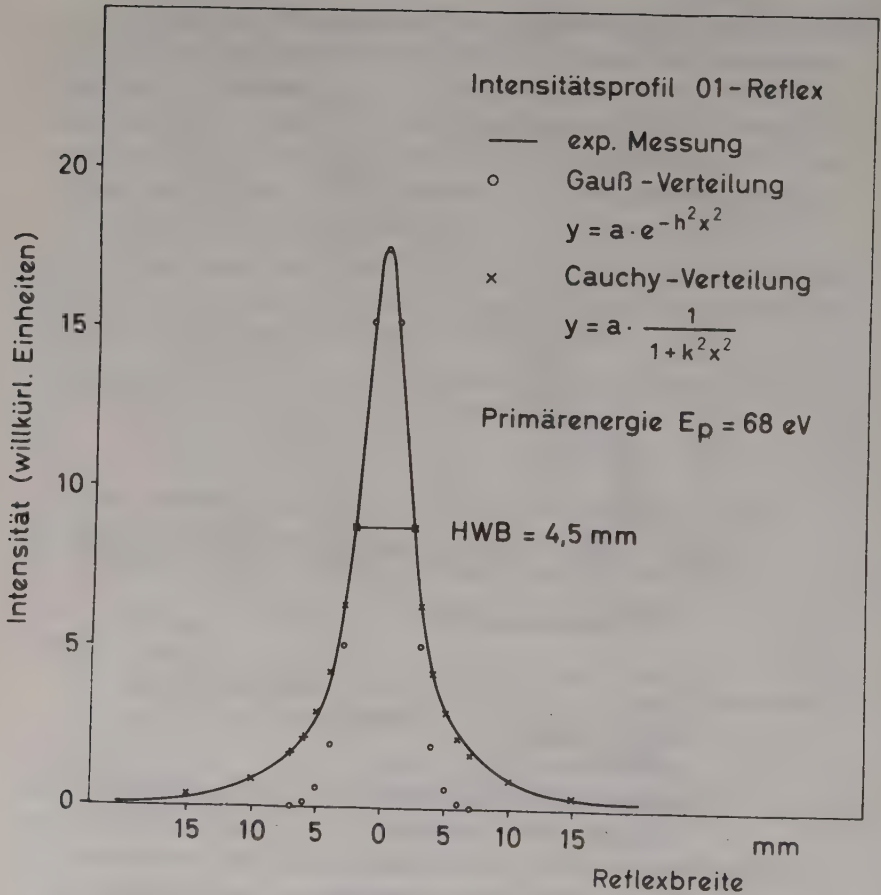


Bild 62: Vergleich der Intensitätskurve des 01-Grundgitter-Reflexes mit einer Cauchy- bzw. Gauß-Verteilung

Das unverbreiterte Intensitätsprofil der Reflexe  $0\frac{1}{2}$  und 01 folgt dann als Lösung der Integralgleichung

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon) g(x-\epsilon) d\epsilon$$

mit  $h(x)$  der Cauchy-Verteilung des gemessenen Intensitätsprofils

$g(x-\epsilon)$  der Gauß-Verteilung des Apparateprofils und

$f(\epsilon)$  der gesuchten, wahren Intensitätsverteilung.

Über die Bildung der Fourier-Integrale

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\epsilon) e^{-2\pi i x \epsilon} d\epsilon$$

analog für  $g(x)$  bzw.  $h(x)$ , und mit den Koeffizienten  $F, G, H$ , - den Fouriertransformierten von  $f, g, h$  -

$$F(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{2\pi i x \epsilon} dx$$

ergibt sich dann für das gesuchte Intensitätsprofil

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\epsilon)}{G(\epsilon)} e^{-2\pi i x \epsilon} d\epsilon$$

bzw. wenn die beobachteten Funktionen für das Apparateprofil

$$g(x) = a \cdot e^{-\alpha^2 x^2}$$

und die gemessene Intensitätslinie

$$h(x) = \frac{K}{1 + k^2 x^2}$$

eingesetzt werden

$$f(x) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\frac{|2\pi\epsilon|}{k^2}}}{\frac{\pi^2 \epsilon^2}{\alpha^2}} e^{-2\pi i x \epsilon} d\epsilon$$

$$e^{\frac{\pi^2 \epsilon^2}{\alpha^2}} \left| 1 - \phi\left(\frac{-\pi i \epsilon}{\alpha}\right) \right|$$

mit dem Fehlerintegral

$$\phi(\epsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\epsilon} e^{-t^2} dt$$

Die exakte Lösung dieses Integrals und die Angabe eines geschlossenen Ausdrucks für  $f(x)$  ist mit Schwierigkeiten verbunden.

Grundsätzlich ist eine numerische Lösung nach dem Stokes-Verfahren [87] möglich, d.h. Unterteilung der gemessenen Linienprofile in Stützpunkte der  $x$ -Koordinate mit Angabe der zugehörigen Funktionswerte, Ersetzen der einzelnen Integrale durch Summen und Aufsummierung der Fourier-Reihen; die hierzu notwendigen langwierigen Rechenoperationen sind nur mit einem Rechner zu bewältigen. Fertige Programme für die Lösung dieses Problems lagen jedoch nicht vor.

Daher wurden die experimentell ermittelten Profile der  $O_{\frac{1}{2}}$  - bzw.  $O_1$ -Reflexe nach einem einfachen, und in der praktischen Durchführung mit erträglichem Aufwand an Rechenarbeit verbundenen, Näherungsverfahren entfaltet.

Die Gauß- und die Cauchy-Verteilung unterscheiden sich im Kurvenverlauf oberhalb der Halbwertsbreite nur wenig. Dieses Verhalten drückt sich auch in der Übereinstimmung der ersten Glieder der entsprechenden Reihenentwicklungen aus; stärkere

Abweichungen treten erst im unteren Teil der Kurven auf. Der Funktionsverlauf der apparativen Linie kann daher oberhalb der HWB näherungsweise statt durch eine Gauß-Verteilung durch eine Cauchy-Funktion beschrieben werden, d.h. da das gemessene Intensitätsprofil der Reflexe einer Cauchy-Verteilung entspricht, darf für die gesuchte Intensitätskurve  $f(x)$  oberhalb der HWB näherungsweise ebenfalls eine Cauchy-Verteilung angesetzt werden <sup>+)</sup> .

Die Entfaltung beeinflusst hauptsächlich das Maximum und den zentralen Bereich des Reflexprofils; die Intensitätsverteilung im unteren Teil der Kurve bleibt weitgehend unverändert. In dieser Näherungslösung wurde daher der Kurvenverlauf unterhalb der HWB des gemessenen Intensitätsprofils direkt übernommen.

In der praktischen Durchführung des Näherungsverfahrens wurde zunächst von der Halbwertsbreite  $B$  des experimentellen Reflexprofils die Halbwertsbreite  $b$  der Apparatelinie subtrahiert. Mit der neuen Linienbreite  $\beta$  wurde dann die Cauchy-Funktion

$$f(x) = \frac{K}{1+k^2 x^2}$$

ermittelt, welche den Verlauf der entfalteten Intensitätskurve oberhalb der Halbwertsbreite darstellt; der Faktor  $k$  folgt aus der Halbwertsbreite  $\beta$  mit

$$k = \frac{1}{x_{\text{HWB}}} \quad \text{und} \quad x_{\text{HWB}} = \frac{\beta}{2}$$

Der Normierungsfaktor  $K$  und damit das Maximum der entfalteten Interferenzkurve wird so bestimmt, daß

---

<sup>+)</sup>  Das Faltungsprodukt zweier Cauchy-Funktionen ist wieder eine Cauchy-Funktion

$$F_{\text{exp}} = \int_{-x_{\text{HWB}}}^{+x_{\text{HWB}}} f(x) dx = K \int_{-x_{\text{HWB}}}^{+x_{\text{HWB}}} \frac{1}{1+k^2 x^2} dx = \frac{\pi \cdot K}{2k} ,$$

d.h. die Integrale über den Halbwertsbreiten sowohl für die experimentelle Intensitätskurve wie für das entfaltete Profil stimmen überein. Die Beziehung für den Faktor K lautet damit:

$$K = \frac{2 F_{\text{exp}}}{\pi \cdot x_{\text{HWB}}}$$

mit  $F_{\text{exp}}$  = Fläche unter dem gemessenen Intensitätsprofil in den Grenzen  $-x_{\text{HWB}}$  bis  $+x_{\text{HWB}}$ .

Der Verlauf der entfalteten Kurve unterhalb der HWB wird durch die entsprechenden Kurvenstücke des experimentellen Profils dargestellt; die Funktionswerte werden dabei durch Multiplikation mit K an die Cauchy-Funktion angeglichen.

Die Bedeutung der einzelnen Bezeichnungen geht aus Bild 63 hervor; die Werte k und K für die verschiedenen Temperaturen und den 01-Grundgitter - sowie den  $O\frac{1}{2}$  - Überstruktur-Reflex sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha_i$  sind nun noch, aus den entfalteten Intensitätsprofilen, die Eigenwerte  $\lambda_i$  zu ermitteln.

Dazu sind die Funktionen

$$u(\lambda) = C_1 \frac{1 - \lambda^2}{1 - 2\lambda \cos A_3 + \lambda^2}$$

bzw.

$$v(\lambda) = C_2 \frac{\lambda \cdot \sin A_3}{1 - 2\lambda \cos A_3 + \lambda^2}$$

mit  $\lambda = \rho \cdot e^{i\varphi}$  bzw. da hier keine Lageverschiebungen der Reflexe beobachtet werden gilt  $\lambda = \rho$ , durch geeignete Wahl von  $\lambda$  in Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf des entfalteten Profils zu bringen. Der Wert für  $A_3 = 2\pi l$  bestimmt dabei die Art des Reflexes d.h. für  $l = 0, 1, \dots$  bzw.  $A_3 = 0$  oder  $2\pi$  wird der 01-Grundgitterreflex, für  $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$  bzw.  $A_3 = \pi$  oder  $3\pi$  wird der  $0\frac{1}{2}$ -Überstrukturreflex beschrieben.

Um eine näherungsweise Abschätzung für die Größe von  $\lambda$  zu erhalten, wurden zunächst die Funktionswerte von  $u(\lambda)$  für  $\lambda = 0,1 - 0,9$  ermittelt und gegen  $A_3$  in Grad bzw. reziproken

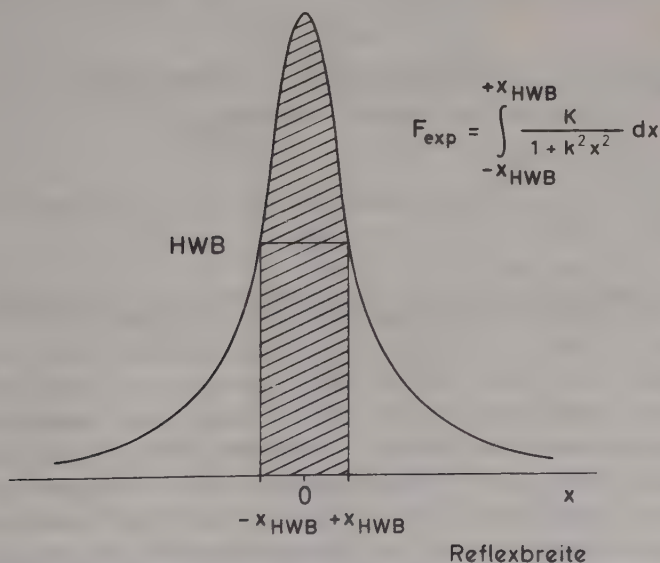


Bild 63: Angaben zur Entfaltung der Reflexprofile

Tabelle 3a: Ol-Grundgitterreflex , Einzeldaten zur Auswertung des Intensitätsprofils

| Temperatur         |                    | HWB $\beta$ | k                | K      | $F_{\text{exp}}^2$ | $\lambda$ | $C_1$ | $C_2$ | $\alpha_{11}$ | $\alpha_{12}$ |
|--------------------|--------------------|-------------|------------------|--------|--------------------|-----------|-------|-------|---------------|---------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | $^{\circ}\text{K}$ | cm          | $\text{cm}^{-1}$ | cm     | $\text{cm}^2$      |           |       |       |               |               |
| 25                 | 298                | 0.144       | 13.95            | 186.55 | 21.0               | 0.90      | 9.82  | 0.8   | 0.92          | 0.17          |
| 140                | 413                | 0.224       | 8.96             | 58.44  | 10.25              | 0.89      | 3.40  | 0.5   | 0.91          | 0.19          |
| 245                | 518                | 0.238       | 8.39             | 34.99  | 6.55               | 0.88      | 2.23  | 0.4   | 0.90          | 0.21          |
| 300                | 573                | 0.248       | 8.05             | 27.33  | 5.33               | 0.87      | 1.90  | 0.2   | 0.89          | 0.22          |
| 405                | 678                | 0.294       | 6.82             | 15.84  | 3.65               | 0.87      | 1.10  | 0.2   | 0.89          | 0.22          |
| 440                | 713                | 0.338       | 5.91             | 10.16  | 2.70               | 0.86      | 0.76  | 0.1   | 0.88          | 0.25          |
| 500                | 773                | 0.378       | 5.29             | 6.06   | 1.80               | 0.82      | 0.60  | 0.08  | 0.84          | 0.32          |
| 585                | 858                | 0.444       | 4.51             | 3.02   | 1.05               | 0.78      | 0.37  | 0.06  | 0.79          | 0.41          |

Tabelle 3b:  $O\frac{1}{2}$  - Überstrukturreflex , Einzeldaten zur Auswertung des Intensitätsprofils

| Temperatur         |                    | HWB $\beta$ | k                | K     | $F_{\text{exp}}^2$ | $\lambda$ | $C_3$ | $C_4$ | $\alpha_{11}$ | $\alpha_{12}$ |
|--------------------|--------------------|-------------|------------------|-------|--------------------|-----------|-------|-------|---------------|---------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | $^{\circ}\text{K}$ | cm          | $\text{cm}^{-1}$ | cm    | $\text{cm}^2$      |           |       |       |               |               |
| 25                 | 298                | 0.428       | 4.67             | 98.09 | 33.0               | 0.83      | 9.11  | 1.00  | 0.92          | 0.19          |
| 140                | 413                | 0.473       | 4.23             | 44.11 | 16.40              | 0.80      | 4.90  | 0.95  | 0.90          | 0.22          |
| 220                | 493                | 0.473       | 4.23             | 34.29 | 12.75              | 0.80      | 3.81  | 0.71  | 0.90          | 0.22          |
| 290                | 563                | 0.533       | 3.75             | 25.66 | 10.75              | 0.78      | 3.17  | 0.65  | 0.89          | 0.24          |
| 400                | 673                | 0.668       | 2.99             | 8.67  | 4.55               | 0.74      | 1.30  | 0.28  | 0.88          | 0.28          |
| 440                | 713                | 0.973       | 2.06             | 4.45  | 3.40               | 0.66      | 0.90  | 0.16  | 0.85          | 0.37          |
| 480                | 753                | 1.633       | 1.23             | 2.07  | 2.65               | 0.51      | 0.67  | 0.12  | 0.80          | 0.55          |
| 515                | 788                | 2.058       | 0.97             | 1.36  | 2.20               | 0.42      | 0.56  | 0.11  | 0.77          | 0.66          |

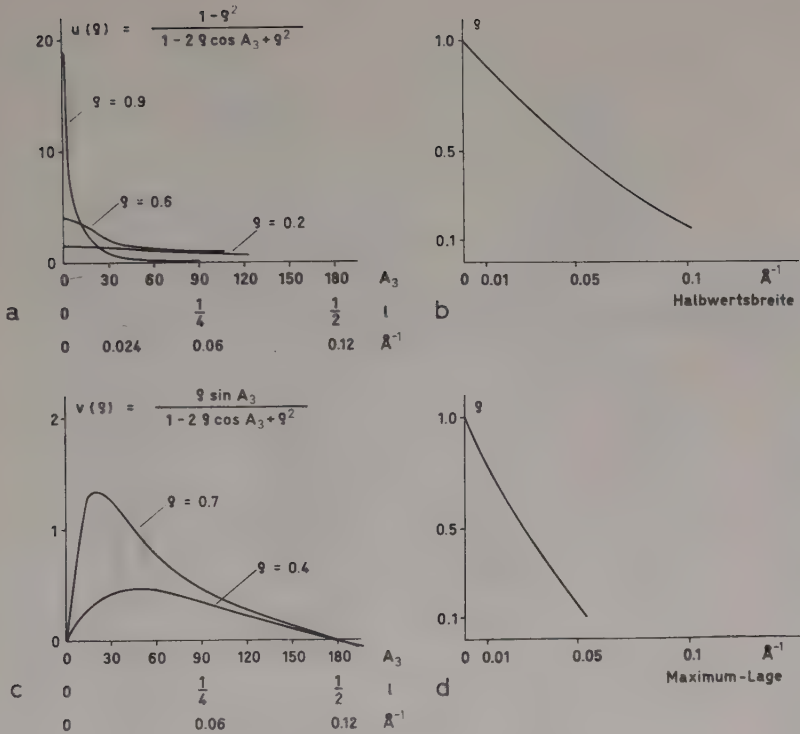


Bild 64: Eichkurven zur näherungsweisen Bestimmung von  $\rho$  bzw.  $\lambda$  für die untersuchten Reflexprofile

Einheiten der Gitterkonstante in  $l$ -Richtung aufgetragen. Mit den Halbwertsbreiten dieser Kurven wurde dann eine Eichkurve  $\rho$ (HWB) für  $\lambda$  bzw.  $\rho$  in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite in reziproken Angström aufgestellt. Bild 64a, b. Das gleiche Verfahren wurde auf die Funktion  $v(\lambda)$  zur Ermittlung einer Eichkurve für die Maximumslage in Abhängigkeit von  $\lambda$  reziproken Angström angewendet. Bild 64 c,d.

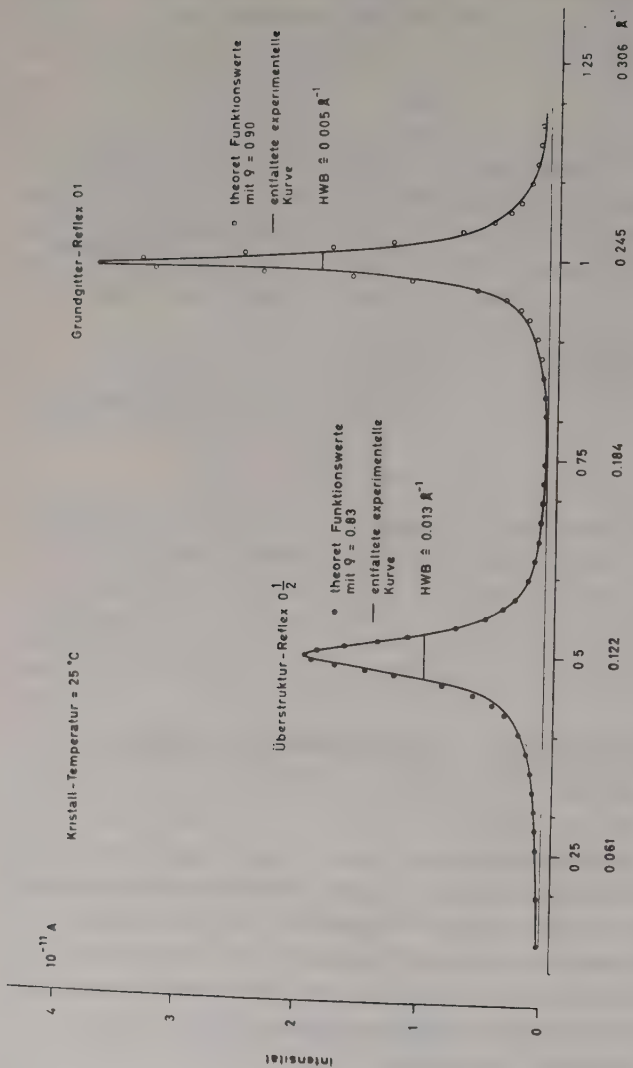


Bild 65a: Vergleich der entfalteten Reflexprofile mit den theoretischen Kurven. Kristalltemperatur 25 °C.

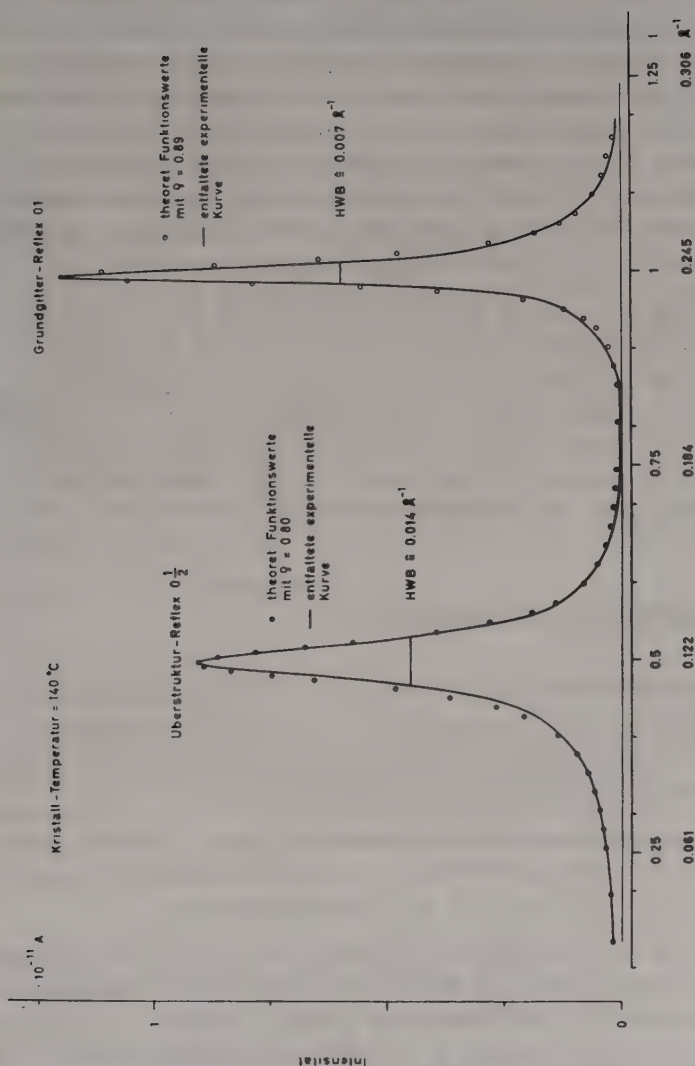


Bild 65b: Vergleich der entfalten Reflexprofile mit den theoretischen Kurven. Kristalltemperatur 140 °C.

Mit der Halbwertsbreite der entfalteten Linie - ebenfalls in reziproken Angström-Einheiten gemessen - wurde dann über die Eichkurve  $\rho(\text{HWB})$  der zugehörige Eigenwert  $\lambda$  näherungsweise bestimmt. Mit diesem  $\lambda$ -Wert konnte die Intensitätskurve zunächst nur ungenau wiedergegeben werden. Mit korrigierten Eigenwerten - im allgemeinen bereits nach dem zweiten Anpassungsversuch - wurde dann befriedigende Übereinstimmung von theoretischer und experimenteller Kurve erzielt. Zwei Beispiele für  $t = 25^\circ\text{C}$  und  $t = 140^\circ\text{C}$  zeigt Bild 65a,b.

Die Konstante  $C_1$  wurde durch Normierung des Maximums von  $u(\lambda)$  - entsprechend dem Funktionswert  $u(\lambda)$  an der Stelle  $A_3 = 0$  - auf das Maximum der entfalteten Linie erhalten;  $C_2$  - die Konstante für den asymmetrischen Anteil des Profils - ergibt sich, nach Ermittlung des Ortes für die größte Abweichung der asymmetrischen Funktion  $v(\lambda)$ , ebenfalls aus der Anpassung an die experimentelle Kurve.

### 8.35 Ergebnisse und ihre Deutung

Dieses Auswerte-Verfahren wurde auf je acht entfaltete Intensitätsprofile des  $\text{O}_1$ -Grundgitter- bzw.  $\text{O}_2^{\frac{1}{2}}$ -Überstrukturreflexes angewendet; der veränderliche Parameter, die Temperatur  $T$ , wurde zwischen  $298^\circ\text{K}$  und  $858^\circ\text{K}$  variiert.

Die einzelnen Werte für die Eigenwerte  $\lambda_i$  ( $\rho_i$ ) und die Konstanten  $C_i$  für den Grundgitter - sowie den Überstrukturreflex sind in der Tabelle 3 a,b zusammengefaßt.

Die biquadratische Eigenwertgleichung für die  $\lambda_i$  hat insgesamt vier Lösungen  $\lambda_1$  bis  $\lambda_4$ ; davon sind jeweils zwei Lösungen reell, zwei komplex. Wie die Ergebnisse zeigen, genügen - wenigstens für den Temperaturbereich  $T < 670^\circ\text{K}$  - die beiden reellen Lösungen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  zur Beschreibung der Intensitätsprofile;

der Wert  $\lambda_1$  liegt dabei generell nahe 1 und beschreibt die scharfen Reflexanteile,  $\lambda_2$  erfaßt die diffusen Reflexe.

Sowohl die Eigenwerte  $\lambda$  als auch die Konstanten  $C_i$  genügen einer Exponentialfunktion von T; bei logarithmischer Auftragung der Temperaturabhängigkeit von  $\lambda_2$ ,  $C_1$  und  $C_2$  - in Bild 66 für den Ol-Grundgitterreflex dargestellt - ergeben sich Geraden. Die Konstanten  $C_i$  sind mit den Streuwerten  $F_i$  der einzelnen Ketten verkoppelt und bestimmen damit die Intensität der Reflexe. In der exponentiellen Abhängigkeit der Konstanten  $C_i$  von der Temperatur T wird der Einfluß des Debey-Waller-Faktors auf die reflektierte Intensität erkennbar. Eine explizite Bestimmung der Streuwerte  $F_i$  aus diesen nur von der Temperatur abhängigen Intensitätsmessungen ist nicht möglich; dazu sind zusätzliche Messungen mit verschiedenen Primärenergien der Elektronen notwendig.

Nach der experimentellen Ermittlung der  $\rho_1(T)$  bzw.  $\lambda_1(T)$  sind noch die Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha_1(T)$  zu bestimmen.

Die biquadratische Eigenwertgleichung

$$\lambda^4 - \alpha_1^2 \lambda^2 - 2 \alpha_1 (1 - \alpha_1) \cos \varphi \lambda - (1 - \alpha_1)^2 = 0$$

- in dieser vereinfachten Näherungs-Form unter der Voraussetzung  $\alpha_2 = 1$  aus dem allgemeinen Lösungsansatz für das Stufenmodell der 110-Gold-Oberfläche gewonnen - wird durch Einsetzen der  $\lambda$  auf die quadratische Bestimmungsgleichung für  $\alpha_1$

$$(2 \lambda \cos \varphi - \lambda^2 - 1) \alpha_1^2 + 2(1 - \lambda \cos \varphi) \alpha_1 + \lambda^4 - 1 = 0$$

reduziert.

Die allgemeinen Lösungen für die Fehlerwahrscheinlichkeiten

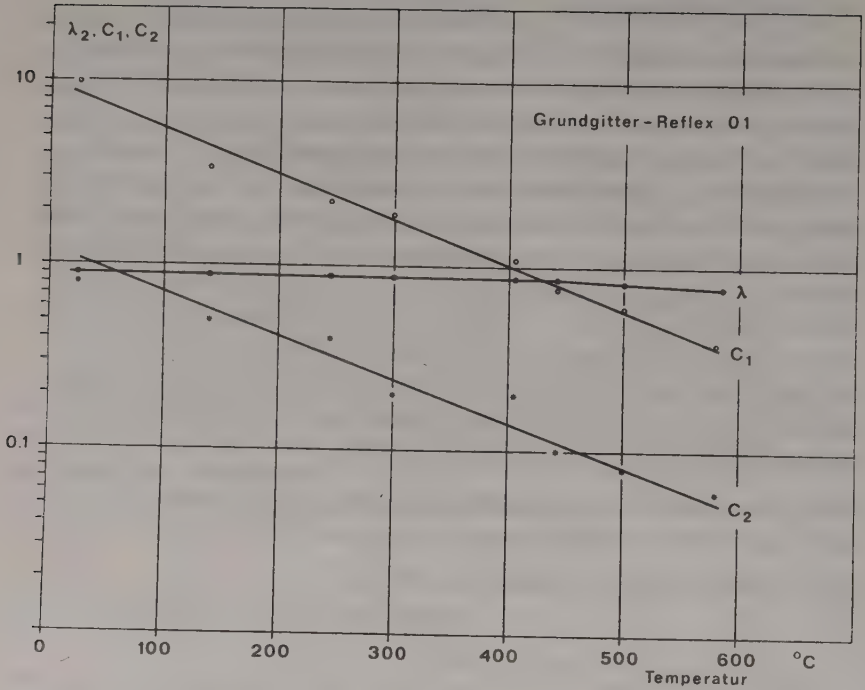


Bild 66: Temperatur-Abhängigkeit der Eigenwerte  $\lambda$  und der Konstanten  $C_1$  des Grundgitter-Reflexes

$\alpha_1$  lauten damit:

$$\alpha_{11,12} = - \frac{1 - \lambda \cos \varphi}{2\lambda \cos \varphi - \lambda^2 - 1} \pm \sqrt{\left( \frac{1 - \lambda \cos \varphi}{2\lambda \cos \varphi - \lambda^2 - 1} \right)^2 + \frac{1 - \lambda^4}{2\lambda \cos \varphi - \lambda^2 - 1}}$$

Die Werte  $\alpha_{11}$  bzw.  $\alpha_{12}$  müssen für den Grundgitter - wie für den Überstrukturreflex - gleiche Temperatur vorausgesetzt -

innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen übereinstimmen; nur dann beschreiben die aus zwei verschiedenen Reflexen ermittelten Fehlordnungsparameter das gleiche Oberflächenmodell.

Diese notwendige Übereinstimmung der  $\alpha$  kann - bei dem hier vorausgesetzten Näherungsverfahren - nur durch die zusätzliche Annahme einer geringfügig erweiterten Stufenhöhe  $c$  - eine Aufweitung von  $c = 1,44 \text{ \AA}$  auf  $c = 1,47 \text{ \AA}$ , d.i. 2,5 % genügt - erreicht werden.

Die Unterschiede in den  $\alpha$ -Werten für die beiden untersuchten Reflexe sind möglicherweise auf die Lösungs-Vereinfachung durch die Annahme  $\alpha_2 = 1$  zurückzuführen; die allgemeine Lösung der biquadratischen Gleichung für Werte  $\alpha_2 \neq 1$  wurde nicht untersucht. Diese erweiterte Lösung des Fehlordnungsansatzes - durch  $\alpha_2 \neq 1$  werden größere Stufenhöhen in der Oberfläche zugelassen - ergibt, bei erheblich gesteigertem Auswerte-Aufwand, nur eine Modellverfeinerung; wesentliche Änderungen der aufgrund dieser Näherungslösung möglichen Aussagen über die Struktur der 110-Gold-Oberfläche sind nicht zu erwarten.

Der Wert für  $\cos \varphi$  mit  $\varphi = 2\pi lc$  errechnet sich aus der vergrößerten Stufenhöhe  $c$ , den Schnittpunkten des Ewaldkreises für 68 eV mit den Gitterstäben und den Abständen  $l$  im reziproken Gitter - Bild 59b; es gilt für den 01-Grundgitterreflex:

$$3.35 \text{ l} \triangleq 1.163 \text{ \AA}^{-1}$$

$$c = 1,47 \text{ \AA} \quad \text{d.h. } \cos \varphi = -0.218$$

bzw. den  $0\frac{1}{2}$  - Überstrukturreflex:

$$3.10 \text{ l} \triangleq 1.076 \text{ \AA}^{-1}$$

$$c = 1.47 \text{ \AA} \quad \text{d.h. } \cos \varphi = -0.855$$

Die Zahlenwerte für die beiden Lösungen  $\alpha_{11}$  und  $\alpha_{12}$  sind in Tabelle 3a,b zusammengefaßt.

Von Bedeutung für die weitere Auswertung sind nur die Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_{12}$  mit Werten zwischen  $\alpha_{12} = 0,18$  und  $0,66$  Tabelle 3 a,b. Die großen Werte für  $\alpha_{11}$  bedeuten, für das vorgegebene Oberflächenmodell, hohe Wahrscheinlichkeit für Kettenfolgen  $F_1F_3$  bzw.  $F_3F_1$  und damit Übergang zur - bei Beugungsversuchen nicht beobachteten - Grundstruktur.

Die exponentielle Beziehung zwischen den Wahrscheinlichkeiten  $\alpha$  und der Temperatur  $T$

$$\alpha_{12} = \frac{e^{-\frac{\Delta V}{2kT}}}{2 \cosh \frac{\Delta V}{2kT}}$$

wird durch die experimentellen Werte bestätigt; bei logarithmischer Auftragung der  $\alpha$  gegen die Temperatur  $T$  bzw. deren Kehrwert  $\frac{1}{T}$  entstehen Geraden. Die Steigung dieser Geraden ist im Bereich  $T < T_{\text{krit}}$  sowohl für den Grundgitter - wie den Überstrukturreflex gleich; für  $T > T_{\text{krit}}$  nimmt der Anstieg zu und unterscheidet sich für beide Reflexe. Bild 67.

Zur Erklärung dieser experimentellen Ergebnisse reicht die Annahme einer einfachen Wechselwirkungsenergie bzw. inneren Energie zwischen den Ketten nicht aus.

Eine Interpretation der Ordinatenabschnitte wird erst durch die Einführung der freien Energie

$$F = U - TS$$

mit  $U$  = innere Energie,  $S$  = Entropie, möglich.

Der Zusammenhang von Fehlerwahrscheinlichkeit  $\alpha$  und Energie  $F$  lautet dann:

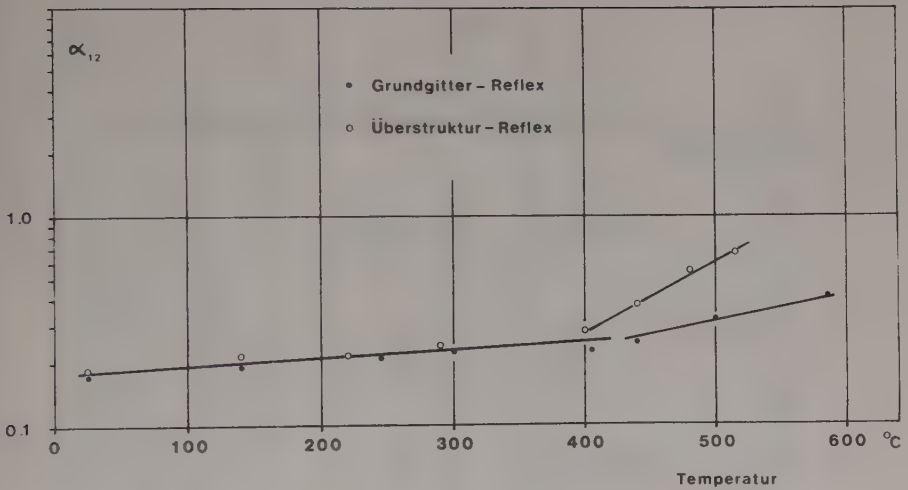


Bild 67: Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_{12}$  von der Temperatur

$$\alpha_{12} = \frac{e^{-\frac{\Delta F}{2kT}}}{2 \cosh \frac{\Delta F}{2kT}} \quad \text{mit } \Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Hieraus folgt dann die Gleichung einer Geraden:

$$\begin{aligned} \lg \frac{\alpha_{12}}{1-\alpha_{12}} &= -\Delta U \frac{\lg e}{k} \cdot \frac{1}{T} + \Delta S \cdot \frac{\lg e}{k} \\ &= -(U_{13}-U_{12}) \frac{\lg e}{k} \cdot \frac{1}{T} + (S_{13}-S_{12}) \frac{\lg e}{k} \end{aligned}$$

mit der Steigung m :

$$m = -\Delta U \cdot \frac{\lg e}{k}$$

und dem Ordinatenabschnitt n :

$$n = \Delta S \cdot \frac{\lg e}{k}$$

Für die innere Energie  $\Delta U$  bzw. die Entropie  $\Delta S$  gelten dann folgende Ausdrücke

$$\Delta U = U_{13} - U_{12} = \frac{\left( \lg \frac{\alpha_{12}}{1-\alpha_{12}} \right)_{\frac{1}{T_1}} - \left( \lg \frac{\alpha_{12}}{1-\alpha_{12}} \right)_{\frac{1}{T_2}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot \frac{k}{\lg e} \quad \text{und}$$

$$\Delta S = S_{13} - S_{12} = \left( \lg \frac{\alpha_{12}}{1-\alpha_{12}} \right)_{\frac{1}{T}} \cdot \frac{k}{\lg e} = 0$$

Aus den Steigungen und den Ordinatenabschnitten der Geraden :  
ergeben sich dann die Werte:

Grundgitterreflex:

$$\begin{aligned} T < T_{\text{krit}} : \quad \Delta U &= 1.56 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \\ \Delta S &= -7.9 \cdot 10^{-5} \text{ eV Grad}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T > T_{\text{krit}} : \quad \Delta U &= 27.18 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \\ \Delta S &= 28.39 \cdot 10^{-5} \text{ eV Grad}^{-1} \end{aligned}$$

Überstrukturreflex:

$$\begin{aligned} T < T_{\text{krit}} : \quad \Delta U &= 1.56 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \\ \Delta S &= -7.90 \cdot 10^{-5} \text{ eV Grad}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T > T_{\text{krit}} : \quad \Delta U &= 58.43 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \\ \Delta S &= 78.82 \cdot 10^{-5} \text{ eV Grad}^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle 4a: Energiewerte für den 01 - Grundgitterreflex

| Temperatur<br>$^{\circ}\text{C}$ | $T^{-1}$<br>$10^{-2} \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$ | $k \cdot T$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\Delta U$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\Delta S$<br>$10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{Grad}^{-1}$ | $T \cdot \Delta S$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\lg \frac{\alpha_{12}}{1-\alpha_{12}}$ | $\Delta U$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\Delta F = U - T \Delta S$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\frac{\Delta F}{kT}$ |
|----------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| 25                               | 298                                                  | 0.336                               | 2.57                               |                                                           | -2.35                                      | 0.688                                   | 1.71                               | 4.07                                                | 1.58                  |
| 140                              | 413                                                  | 0.242                               | 3.56                               |                                                           | -3.26                                      | 0.637                                   | 1.96                               | 5.22                                                | 1.47                  |
| 245                              | 518                                                  | 0.193                               | 4.46                               | 1.56                                                      | -7.90                                      | 0.585                                   | 1.92                               | 6.01                                                | 1.35                  |
| 300                              | 573                                                  | 0.174                               | 4.94                               |                                                           | -4.53                                      | 0.537                                   | 1.58                               | 6.10                                                | 1.23                  |
| 405                              | 678                                                  | 0.147                               | 5.84                               |                                                           | -5.36                                      | 0.537                                   | 1.87                               | 7.22                                                | 1.24                  |
| 440                              | 713                                                  | 0.140                               | 6.16                               |                                                           | 20.30                                      | 0.489                                   | 27.23                              | 6.94 <sup>+) </sup>                                 | 1.13                  |
| 500                              | 773                                                  | 0.129                               | 6.66                               | 27.18                                                     | 21.94                                      | 0.324                                   | 26.91                              | 4.97                                                | 0.75                  |
| 585                              | 858                                                  | 0.116                               | 7.39                               |                                                           | 24.36                                      | 0.160                                   | 27.08                              | 2.72                                                | 0.37                  |

+) Die Energiewerte für Temperaturen  $T > T_{\text{krit}}$  sind hier unter Vorbehalt angegeben, da wesentliche Voraussetzungen des Oberflächenmodells nicht mehr erfüllt sind (s.Text).

Tabelle 4b: Energiewerte für den  $O_2^1$  - Überstrukturreflex

| Temperatur<br>$O_C$ | $T^{-1}$<br>$10^{-2} \text{ } ^\circ K^{-1}$ | $k \cdot T$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\Delta U$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\Delta S$<br>$10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{Grad}^{-1}$ | $T \cdot \Delta S$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\lg \frac{\alpha_{12}}{1 - \alpha_{12}}$ | $\Delta U$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\Delta F = U - T \Delta S$<br>$10^{-2} \text{ eV}$ | $\frac{\Delta F}{kT}$ |
|---------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| 25                  | 298                                          | 0.336                               | 2.57                               |                                                           | -2.35                                      | 0.644                                     | 1.45                               | 3.81                                                | 1.48                  |
| 140                 | 413                                          | 0.242                               | 3.56                               |                                                           | -3.26                                      | 0.555                                     | 1.28                               | 4.55                                                | 1.28                  |
|                     |                                              |                                     | 1.56                               | -7.9                                                      |                                            |                                           |                                    |                                                     |                       |
| 220                 | 493                                          | 0.203                               | 4.25                               |                                                           | -3.89                                      | 0.555                                     | 1.53                               | 5.43                                                | 1.28                  |
| 290                 | 563                                          | 0.178                               | 4.85                               |                                                           | -4.45                                      | 0.503                                     | 1.17                               | 5.62                                                | 1.16                  |
| 400                 | 673                                          | 0.148                               | 5.80                               |                                                           | 53.05                                      | 0.400                                     | 58.39                              | 5.34 +)                                             | 0.92                  |
| 440                 | 713                                          | 0.140                               | 6.14                               |                                                           | 56.20                                      | 0.226                                     | 59.39                              | 3.20                                                | 0.52                  |
| 480                 | 753                                          | 0.133                               | 6.49                               | 78.82                                                     | 59.35                                      | -                                         | -                                  | -                                                   | -                     |
| 515                 | 788                                          | 0.127                               | 6.79                               |                                                           | 62.11                                      | -                                         | -                                  | -                                                   | -                     |

+) vergl. Fußnote von Tabelle 4a.

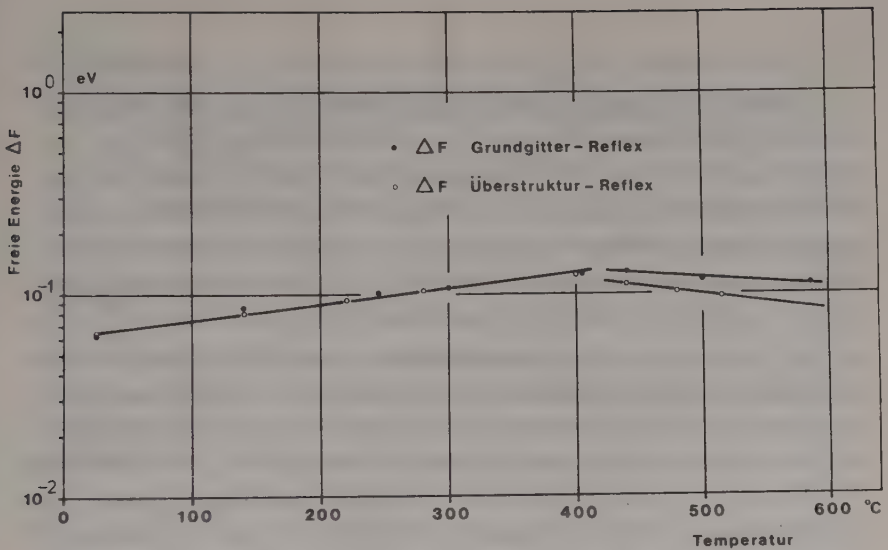


Bild 68: Temperatur-Abhängigkeit der freien Energie  $\Delta F$ .

Die gesamten Energiewerte sind in Tabelle 4a,b zusammengefaßt; den Verlauf der freien bzw. inneren Energie in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  zeigt Bild 68. Unterhalb der kritischen Temperatur liegen die Energiewerte  $\Delta F$  für den Grundgitter- wie für den Überstrukturreflex auf der gleichen Geraden; in diesem Temperaturbereich ist das Stufenmodell der 110-Gold-Oberfläche uneingeschränkt gültig.

Oberhalb  $T_{\text{krit}}$  nimmt  $\Delta F$  für den Grundgitterreflex schwach, für den Überstrukturreflex stärker ab. Eine Interpretation dieser Werte ist nur mit Vorbehalten möglich, da die Annahme definierter Bausteinketten in der Oberfläche - die wesentliche Voraussetzung des Modells - nicht mehr zutrifft.

Bei der Aufstellung des hier diskutierten Modells der 110-Gold-Oberfläche waren folgende experimentellen Beobachtungen zu

berücksichtigen:

Das Beugungsbild zeigt eine (2 x 1)-Überstruktur mit verdoppelter Gitterperiode in [001]-Richtung des Kristallgitters; die Reflexdiffusität in gleicher Gitterrichtung ist charakteristisch für eine eindimensionale Fehlordnung.

Einen senkrechten Schnitt durch die Modelloberfläche - die Schnittebene ist durch die [001]- und  $[\bar{1}10]$ -Richtung bestimmt - und die grundsätzliche Atomanordnung zeigt Bild 58.

In der [110]-Richtung - hier senkrecht zur Zeichenebene - sind die Atome in Form von Ketten mit dichtester Kugelpackung angelagert; weitgehend strenge periodische Ordnung innerhalb der Kettenlänge wird durch die Reflexschärfe in  $[110]^*$ -Richtung des Beugungsdiagramms angezeigt. Angaben der Kettenlängen sind wegen des Fehlens von Profilmessungen in  $[110]^*$ -Richtung vorerst nicht möglich. In der [001]<sup>\*</sup>-Richtung des reziproken Gitters sind alle Reflexe diffus, d.h. die Kettenfolgen sind mit einem statistischen Fehler behaftet; die Periodizität des Gitters ist in dieser Richtung gestört.

Jede Kette wird durch einen Streuwert F charakterisiert; spezielle Phasenfaktoren  $e^{\pm i\varphi}$  bestimmen die Stufenhöhe und damit die Lage der einzelnen Kette. Alle Daten - wie z.B. die Energiewerte - sind daher spezifische Werte, bezogen auf die jeweilige Kettenlänge.

Diese Stufenstruktur der obersten Atomlagen kann nicht unabhängig vom "Trägerkristall" betrachtet werden. Wenige Atomlagen unter der fehlgeordneten Oberflächenschicht liegt das streng periodische und nur durch vereinzelte, statistisch verteilte Baufehler gestörte Kristallgitter. Trotz der nur geringen Eindringtiefe der langsamen Elektronen ist daher ein Einfluß des dreidimensionalen, periodischen Gitters auf die gemessenen Reflexprofile nicht auszuschließen. Die Fehlerwahrscheinlichkeiten  $\alpha$  für den Grundgitter- und den Überstruktur-

reflex können aus diesem Grunde leicht differieren.

Mit der Festlegung  $\alpha_2 = 1$  werden nur Kettenfolgen  $F_3 - F_3$  bzw.  $F_4 - F_4$  und damit ein unbegrenzter Aufbau einzelner Stufen ausgeschlossen. Die Annahme  $\alpha_2 = 1$  ist keine wesentliche Einschränkung des Modells, da das Gleichgewicht der realen Oberfläche nur bei begrenzter Stufenhöhe gewährleistet ist; die exakte Wahrscheinlichkeit  $\alpha_2$  kann daher nur wenig von 1 verschieden sein.

Weiter ergibt sich aus der Näherungslösung mit  $\alpha_2 = 1$ , daß auf eine Kette mit dem Streuwert  $F_3$  - sofern diese Atomreihe einmal gebildet ist - nur eine solche mit dem Streuwert  $F_2$  folgt; dies gilt analog für die Kettenfolgen  $F_4 - F_1$ .

Der Aufbau von Kettenfolgen  $F_1 - F_3$  und  $F_2 - F_4$  bzw.  $F_1 - F_2$  - siehe Bild 58 - wird durch die Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$  geregelt; diese sind aus den experimentell bestimmten Linienprofilen ermittelt und somit ein echtes Maß für den realen Stufenaufbau der 110-Gold-Oberfläche.

Bei niedrigen Oberflächentemperaturen sind die Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$  zunächst klein und nehmen erst mit wachsender Temperatur zu, d.h. die Wahrscheinlichkeit einer Kettenfolge  $F_1 - F_2$  ist anfangs gering, nimmt jedoch mit der Temperatur zu. Kettenfolgen der Form  $F_1 - F_3 - F_2 - F_4 - F_1$  - diese Anordnung bedeutet eine Stufenhöhe von drei Atomlagen für die Oberfläche - werden bei Raumtemperatur mit großer Wahrscheinlichkeit aufgebaut, da die Folge  $F_1 - F_3$  von  $1 - \alpha_1$  abhängt und auf  $F_3$  mit hoher Wahrscheinlichkeit - in der vorliegenden Näherungslösung mit der Wahrscheinlichkeit 1 - eine Kette mit dem Streuwert  $F_2$  folgt.

Bei niedrigen Oberflächentemperaturen entsteht daher - in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen - bevorzugt die  $(2 \times 1)$ -Überstruktur der 110-Gold-Oberfläche. Bei unabhängiger Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$  aus den Intensitätsprofilen des Grundgitter- bzw. Überstrukturereflexes

ergeben sich zu kleine  $\alpha_1$ -Werte für den 01-Reflex.

Das theoretische Modell setzt jedoch gleiche  $\alpha_1$ -Werte für beide Reflexe voraus.

Das Profil der untersuchten Überstrukturreflexe ist, im Vergleich zum Grundgitterreflex, breiter, d.h. die Intensität dieser Reflexe ist im wesentlichen auf die Beugung der Elektronen an der fehlgeordneten Oberfläche zurückzuführen. Für die Oberflächen-Struktur sind daher in erster Linie die aus den Intensitätsprofilen des Überstrukturreflexes ermittelten  $\alpha_1$ -Werte charakteristisch.

Die Abhängigkeit der Reflexprofile und damit der Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$  von der Eindringtiefe der Elektronen wird deutlich, wenn der Streuwert  $F$  in die Anteile für die einzelnen Atomlagen zerlegt wird; der Kettenstreuwert hat dann eine Zusammensetzung der Form

$$F = F_0 + F' + F''$$

mit dem Streuwert  $F_0$  der tief unter der Oberfläche liegenden Fortsetzung der Kette im streng periodischen, und nur durch einzelne statistisch verteilte Fehler gestörten, Kristallinnern, dem Streuwert  $F'$  eines Übergangsgebietes der Kette zwischen periodischem Kristall und der echten Oberflächenschicht und schließlich dem Streuwert  $F''$  für die Kette an der Oberfläche.

Der Überstrukturreflex ist frei von Anteilen mit dem Streuwert  $F_0$ . Das Reflexprofil ist allein vom Streuwert  $F = F' + F''$  der Übergangs- und Oberflächenschicht bestimmt; das Intensitätsprofil des Überstrukturreflexes und damit die  $\alpha(T)$  werden repräsentativ für den Fehlordnungszustand der Oberfläche.

Für den Grundgitterreflex ist der volle Streuwert

$$F = F_0 + F' + F''$$

mit einem wesentlichen und von der periodischen Grundstruktur

herrührenden Anteil  $F_0$  anzusetzen.

Die strenge Periodizität des Grundgitters hat scharfe Reflexe zur Folge; eine Auswertung des Reflexprofils liefert zu große Eigenwerte  $\lambda$  und damit zu kleine Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$ .

Die  $\alpha_1$ -Werte hängen zudem noch von der Stufenhöhe  $c$  bzw. der Gitterperiode in  $[110]$ -Richtung ab. Eine geringe Aufweitung des Grundgitters normal zur Oberfläche - erforderlich ist ein  $\Delta c = 0,03 \text{ \AA}$  - ergibt weitgehende Übereinstimmung der Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$  für den Grundgitter- und den Überstrukturreflex unterhalb der kritischen Temperatur von  $673^\circ\text{K}$ . Oberhalb der kritischen Temperatur bleiben die Unterschiede in den  $\alpha_1$ -Werten der beiden Reflexe bestehen. In diesem Temperaturbereich sind jedoch wesentliche Voraussetzungen des Modells nicht mehr erfüllt.

Die Kettenlänge, proportional zu  $\frac{1}{\alpha}$  nimmt mit wachsender Temperatur ab und ist oberhalb der kritischen Temperatur - wie das Verschwinden der Überstrukturreflexe beweist - nicht mehr definiert. Sichere Aussagen über die Struktur der Oberfläche sind daher nur im Temperaturbereich  $T < T_{\text{krit}}$  möglich.

Das Modell wird durch die ermittelten Energiewerte gestützt. Die Wahrscheinlichkeiten  $\alpha$  sind mit der freien Energie  $\Delta F$  der entsprechenden Ketten verknüpft. Die logarithmische Darstellung der Funktion  $\alpha = f(F)$  ergibt eine Gerade, aus deren Anstieg die Wechselwirkung  $\Delta U$  und aus deren Ordinatenabschnitt die Entropie  $\Delta S$  folgt.

Der Wert  $\Delta U$  ist unterhalb der kritischen Temperatur weitgehend konstant, d.h. die Kettenlänge ändert sich in diesem Temperaturbereich nur unwesentlich. Oberhalb  $T_{\text{krit}}$  zerfallen die Ketten in Bruchstücke undefinierter Länge;  $U$  nimmt damit sprunghaft einen größeren Wert an. Eine wesentliche Voraussetzung des Oberflächenmodells, die Reihenanzordnung der Atome in  $[110]$ -Richtung, ist nicht mehr erfüllt; die Ergebnisse

für diesen Temperaturbereich sind daher nicht gesichert.

Zur Bestimmung der genauen mittleren Kettenlängen wären zusätzliche Messungen der Intensitätsprofile in  $[110]^*$ -Richtung in Abhängigkeit von der Temperatur erforderlich.

Auch die Entropiewerte  $\Delta S$  bestätigen die Strukturvorstellung. Unterhalb der kritischen Temperatur ist  $\Delta S$  klein, der Ordnungsgrad der Oberfläche damit hoch; bei  $T = T_{\text{krit}}$  wird  $\Delta S$  ebenfalls sprunghaft größer. Die geordneten Oberflächenstrukturen lösen sich auf und die Oberflächenatome nehmen statistisch verteilte Plätze ein.

Für die 110-Gold-Oberfläche kann - alle Ergebnisse zusammengefaßt - dann folgende Struktur angegeben werden:

Die Atomlagen des Kristallinnern sind streng periodisch und nur durch wenige statistisch verteilte Fehler gestört. Diese Unterlage ist von einem stufenförmigen Oberflächenbereich bedeckt; die Oberflächenatome sind kettenförmig mit dichtester Kugelpackung in  $[110]$ -Richtung angeordnet. Die Gitterkonstante in  $[001]$ -Richtung ist verdoppelt; die Periodizität der Kettenfolgen ist durch statistisch eingebaute Fehler gestört. Eine zufällige Erhöhung der normalen Stufen durch Anlagerung bzw. Ausfall einer weiteren Kette verursacht diese Gitterstörung und führt zu diffusen Reflexprofilen.

Im Temperaturbereich von  $298^\circ\text{K}$  bis  $673^\circ\text{K}$  ist diese Struktur stabil. Oberhalb der kritischen Temperatur von ungefähr  $673^\circ\text{K}$  tritt eine schnelle, möglicherweise sprunghafte, Abnahme der Kettenlängen ein. Die Überstrukturreflexe des Beugungsdiagramms verschwinden, während verbreiterte Grundgitterreflexe weiter beobachtet werden; auch die Atomanordnung des Grundgitters ist nun in erhöhtem Maße gestört.

Für den Endzustand der Oberfläche bei hohen Temperaturen ist eine Restrauhigkeit charakteristisch: auf einer Grundgitter-Unterlage sind die Atome der ursprünglich geordneten Überstruktur statistisch verteilt. Mit abnehmender Temperatur tritt die

Ordnung der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur wieder ein.

Die Länge der Atomketten in der Oberfläche bleibt vorerst unbekannt; ihre Bestimmung erfordert zusätzliche Intensitätsmessungen. Auch ein Vergleich der experimentell bestimmten Konstanten  $C_1$  mit theoretisch berechneten Streuwerten  $F$  für die Ketten ist - wegen der unbekannten atomaren Streufaktoren  $f(\theta, \lambda)$  - vorläufig nicht durchführbar.

Explizite Angaben über Oberflächenstrukturen lassen sich aus Analysen der Intensitätsprofile von LEED-Interferenzen mit der kinematisch-statistischen Fehlordnungstheorie ermitteln. Unabhängig von der Kenntnis der Atomformfaktoren und den bislang unvollständigen dynamischen Beugungstheorien, steht damit eine quantitative Methode für die Untersuchung der Strukturen realer, fehlgeordneter Oberflächen zur Verfügung.

## 9. ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau einer speziellen Ultrahochvakuum-Apparatur für Beugungsuntersuchungen mit niederenergetischen Elektronen und eines neuen universellen LEED-Diffraktometers beschrieben.

Durch die zusätzliche Verwendung eines konventionellen LEED-Rückstrahl-Systems können die experimentellen Ergebnisse teilweise mit Angaben aus der Literatur verglichen werden. Sorgfältige Restgasanalysen und Beugungsversuche mit niederenergetischen Elektronen an den bekannten Oberflächen von Nickel und Lithiumfluorid bestätigen die uneingeschränkte Verwendbarkeit dieser speziellen Beugungsapparatur.

Für die eigentlichen LEED-Untersuchungen - im zweiten Teil der Arbeit dargestellt - wurden die 111-, 100- und 110-Gold-Oberflächen ausgewählt.

Mit speziellen Präparations- und Reinigungsverfahren - Schnitt der orientierten Einkristalle durch Funkenerosion, Elektropolitur der Oberflächen zur Entfernung von Schneid-Zerstörungen, Ionenbeschuß der Flächen zur Reinigung von adsorbierten Fremdatomen gefolgt von Kristalltemperungen - lassen sich ebene und weitgehend ungestörte Gold-Oberflächen herstellen.

Typische (1 x 1)-Grundgitter-Strukturen werden nur für die 111- bzw. 100-Gold-Oberfläche beobachtet. Für die 110-Gold-Oberfläche ist eine stabile (2 x 1)-Überstruktur charakteristisch. Eine Überprüfung dieser Struktur durch Auger-Spektroskopie ergab jedoch keinen Hinweis auf eine Verunreinigung der Oberfläche durch adsorbierte Fremdatome, d.h. auch diese Oberfläche darf als sauber betrachtet werden. Nach Temperungsversuchen zeigten auch die Beugungsdiagramme der 111- bzw. 100-Oberflächen zusätzliche Überstrukturreflexe; auf der 110-Fläche entstanden - abhängig von der Temperungsdauer und der Höhe der Temperatur -

mehrere, verschiedene Überstrukturen.

Um Fehldeutungen auszuschließen, wurden für Intensitätsmessungen nur die stabilen Grundstrukturen verwendet; die thermischen Stabilitätsbereiche der einzelnen Oberflächenstrukturen wurden zuvor sorgfältig ermittelt.

Die (1 x 1)-Grundgitter-Struktur der 111-Gold-Oberfläche war bis 550°C thermisch stabil; oberhalb dieser Temperatur entstand eine zusätzliche Überstruktur mit einer um 4 % vergrößerten Gitterperiode.

Bereits ein qualitativer Vergleich von Reflexintensitäten aus den Beugungsaufnahmen der Grundstruktur mit den experimentell wie theoretisch ermittelten Intensitätskurven der Streuung langsamer Elektronen an freien Gold- bzw. Quecksilberatomen, läßt die Abhängigkeit von LEED-Intensitäten vom atomaren Streufaktor erkennen. Dieser Einfluß des Atomformfaktors läßt sich auch aus der Beobachtung von Kikuchidiagrammen und deren Veränderungen bei Variation des Einstrahlwinkels ableiten.

Die Grundstruktur der 100-Gold-Oberfläche war nur bis zu einer Temperatur von 120°C stabil; bei höheren Kristalltemperaturen erfolgte die Umwandlung zur (5 x 1)-Überstruktur. Diese Überstruktur wird im Rahmen der existierenden Literaturangaben über die 100-Gold-Oberfläche diskutiert.

Quantitative Intensitätsmessungen des direkt an der 100-Fläche reflektierten 00-Strahls in Abhängigkeit von der Einfallsrichtung und der Primärenergie der Elektronen, machten den Einfluß des atomaren Streufaktors auf die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen deutlich.

Bereits in den Beugungsdiagrammen der (2 x 1)-Überstruktur ist die Fehlordnung der 110-Gold-Oberfläche zu erkennen. Die Reflexverbreiterungen in der [001]\*-Richtung sind deutliche Anzeichen für eine Störung der Gitterperiode durch den statistischen Einbau von Fehlern. Die Anwendung der eindimensionalen,

statistischen Fehlordnungstheorie auf Intensitätsmessungen von Einzelreflexen in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglichte definitive Aussagen über die spezielle Struktur der 110-Gold-Oberfläche.

Damit ist erstmals eine quantitative Methode für die Untersuchung der Strukturen realer Oberflächen mit langsamen Elektronen gegeben.

### III. A N H A N G

#### 10. Experimenteller Teil

##### 10.1 Elektronenkanone

Die Elektronenkanone besteht aus einem Dreielektrodensystem - Wolfram-Haarnadelkathode, Steuerelektrode (Wehnelt) und Anode - zur Strahlerzeugung und einer elektrostatischen Linse zur Strahlfokussierung. Dieser prinzipielle Aufbau wird häufig als Richtstrahler für hochenergetische Elektronen eingesetzt [6]; die speziellen Abmessungen einer Kanone für niederenergetische Elektronen wurden im Hochvakuum mit einem gesonderten Aufbau experimentell ermittelt. Diese erste Kanonenausführung wurde dann unter den veränderten Bedingungen des Ultra-Hochvakuums - die Raumladungskompensation im Primärstrahl durch Restgasionen entfällt - überprüft und durch günstigere Formgebung und Größe der Elektrodenöffnungen verbessert. Die folgenden Meßkurven gelten für den endgültigen Aufbau der schwenkbaren Kanone.

Die einzelnen Edelstahlelektroden sind in drei, mit Einschnitten versehene und beidseitig von Flanschen gehaltene , Keramikrohre eingehängt; der Zusammenhalt aller Teile wird durch den aufgeschraubten Abschirmzylinder hergestellt. Trotz kleinster äußerer Abmessungen - der größte Durchmesser beträgt 18 mm, die Gesamtlänge einschließlich Kollimator 73 mm - wird durch diesen speziellen Aufbau eine Hochspannungsfestigkeit bis 4 KV erreicht. Die Anordnung der einzelnen Elektroden ist schematisch in Bild 1A - mit dem Aufbau des 4-Gitter-LEED-Systems - dargestellt.

Die von der Kathode emittierten Elektronen werden mit der Steuerelektrode zum Strahl gebündelt und durch das konstante

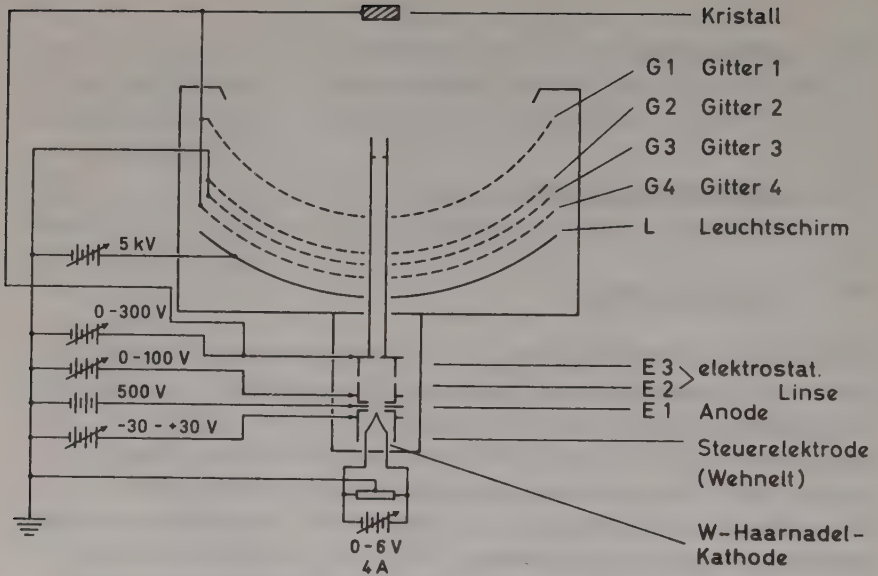


Bild 1A: Anordnung der einzelnen Elektroden und elektrische Schaltung (schematisch)

positive Potential von 500 V an der Elektrode E 1 abgesaugt. Der Verlauf des Emissionsstroms - gemessen als Strom auf den Wehneltzylinder - ist in Abhängigkeit vom Heizstrom für verschiedene Wehneltspannungen in Bild 2A dargestellt. Im linearen Bereich des Stromanstiegs kann der Strahlstrom mit dem Heizstrom der Kathode geregelt werden. Günstiger - bei Beugungsuntersuchungen und Intensitätsmessungen ausschließlich angewendet - ist ein Betrieb der Kathode im Sättigungsbereich des Emissionsstroms; geringfügige Heizstromschwankungen sind dann ohne Einfluß auf den Strahlstrom. Die Intensität des Primärstrahls wird durch das Steuerpotential am Wehneltzylinder geregelt - Bild 3A.

Die Stabilisierung der Spannungs- und Stromversorgungseinheiten

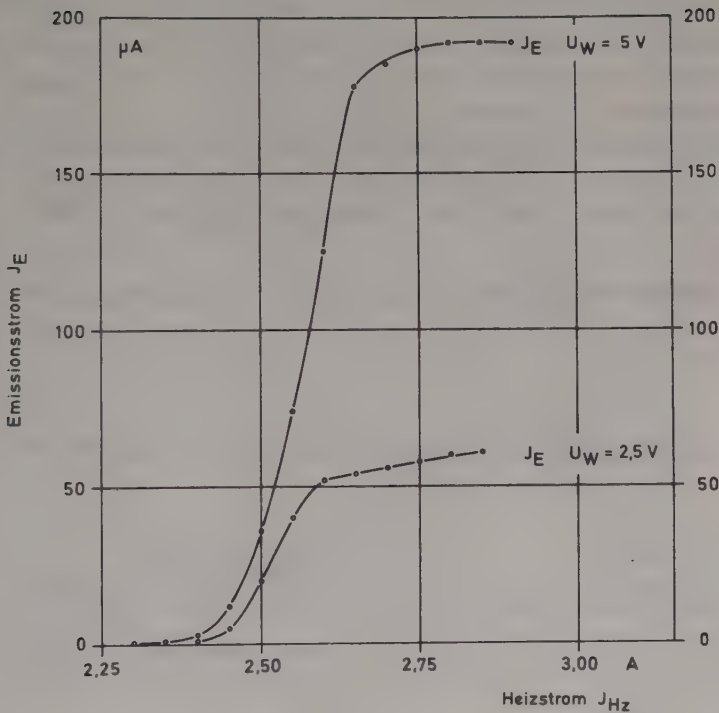


Bild 2A: Einfluß des Heizstromes  $J_{HZ}$  auf die Emission der Kathode

auf eine Konstanz von 1 % bzw. 0,5 % für den Heizstrom, ist - bei Betrieb der Kathode im Sättigungsgebiet der Emission - auch für genaue Intensitätsmessungen ausreichend.

Bei einem Gesamtemissionsstrom der Kathode von ca. 200  $\mu A$  - Wehneltspannung 5 Volt, Bild 3A - trifft auf den Kristall ein Strahlstrom von 5  $\mu A$  , gemessen mit Faradaybecher am

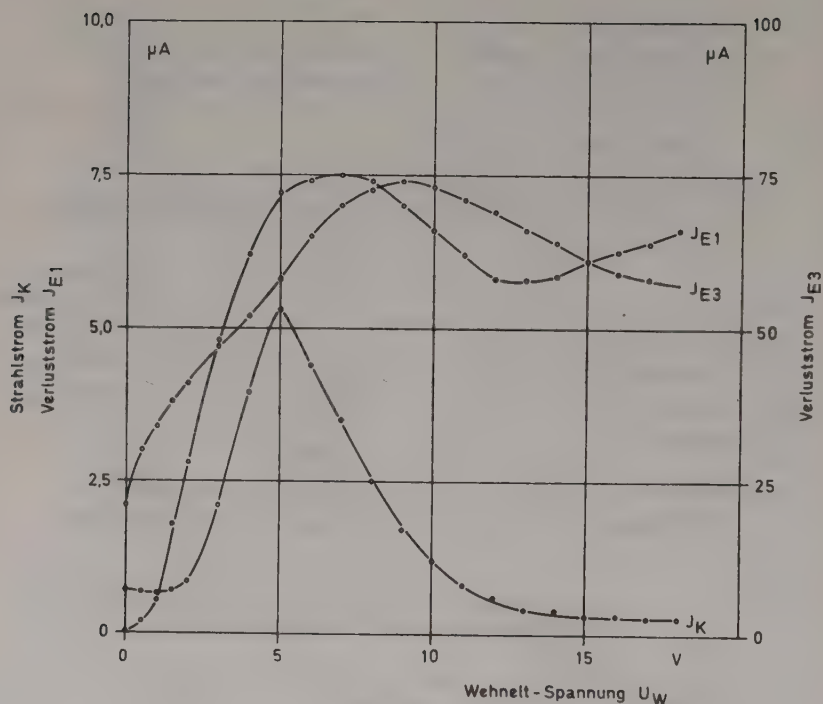


Bild 3A: Primärstrahlstrom  $J_K$  und Verlustströme  $J_{E1}$  und  $J_{E3}$  in Abhängigkeit von der Wehnelt-Spannung

Ort des Kristalls; der Rest fließt als Verluststrom auf die einzelnen Elektroden ab, Bild 3A.

Kennzeichen eines Dreielektroden-Richtstrahlers ist die Bildung eines kleinsten Strahlquerschnitts - "Cross over" -, welcher durch das elektrostatische Linsensystem auf den Kristall bzw. auf den Leuchtschirm abgebildet werden kann.

Hierzu wird im Energiebereich von 10 - 300 eV eine elektro-

statische Immersionslinse benutzt, die aus zwei einseitig abgeschlossenen Zylindern E 2 und E 3 aufgebaut ist [6][15].

Die Fokussierung des Strahls auf den Kristall bzw. auf den Leuchtschirm wird durch Variation des Potentials der Elektrode E 2 zwischen 0 und 100 Volt erreicht. Die Abhängigkeit des Strahlstroms auf den Kristall  $J_K$  und der Verlustströme auf die Elektroden E 1 und E 3 von der Fokussierungsspannung  $U_{E2}$  ist in Bild 4A aufgetragen; der Zusammenhang des Fokussie-

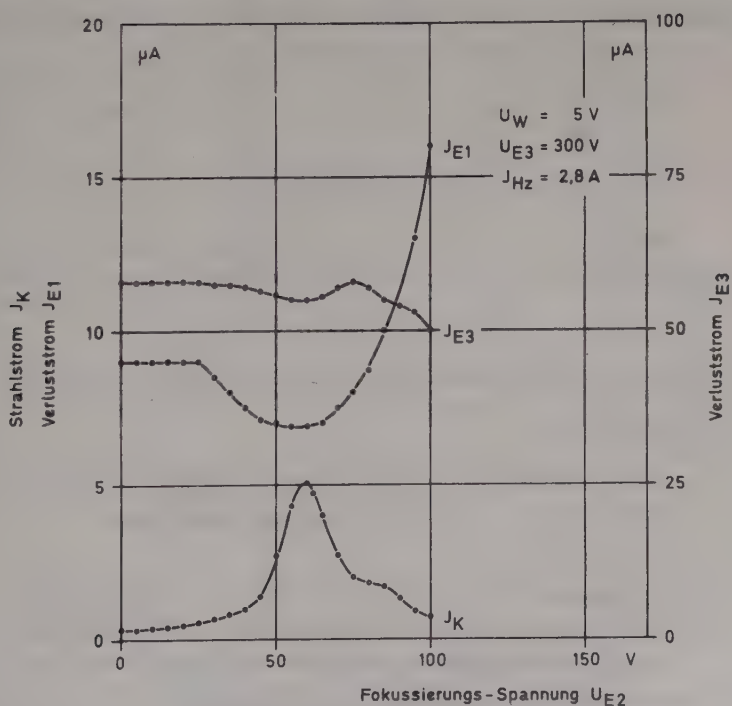


Bild 4A: Abhängigkeit des Primärstrahl - Stroms  $J_K$  bzw. der Verlustströme  $J_{E1}$  und  $J_{E3}$  von der Fokussierungs-Spannung  $U_{E2}$ .

rungs-Potentials und der Strahl-Halbwertsbreite - Bild 5A - wurde durch direkte Messung des Primärstrahls mit dem Faraday-Käfig ermittelt.

Die Brennweite der Linse wird durch das Verhältnis  $\frac{U_2}{U_3}$  der Potentiale an den Elektroden E 2 und E 3 bestimmt; bei Variation der Elektronenenergie ist daher eine entsprechende Anhebung des Potentials  $U_2$  notwendig, um konstante Fokussierung zu erhalten.

Das Potential der Elektrode E 3 bestimmt die Energie der aus tretenden Elektronen. Der Verluststrom auf E 3 ist im Bereich von

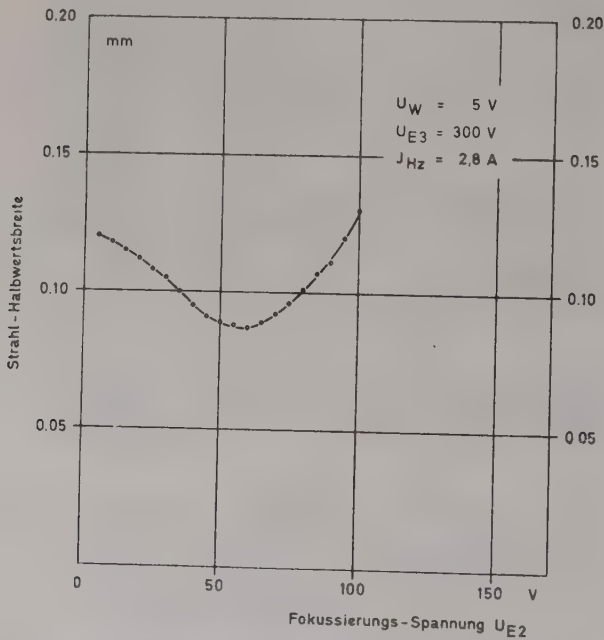


Bild 5A: Halbwertsbreite des Primärstrahls  $J_K$ .  
Abhängigkeit von der Fokussierungs-  
Spannung  $U_{E2}$ .

60 bis 300 V konstant - Bild 6A -, fällt unterhalb 50 V ab und ist zwischen 30 und 10 V wieder konstant. Der Strahlstrom auf den Kristall verläuft zwischen 30 und 300 Volt linear ansteigend; der Anstieg hängt wesentlich vom Steuerpotential  $U_W$  ab, Bild 7A.

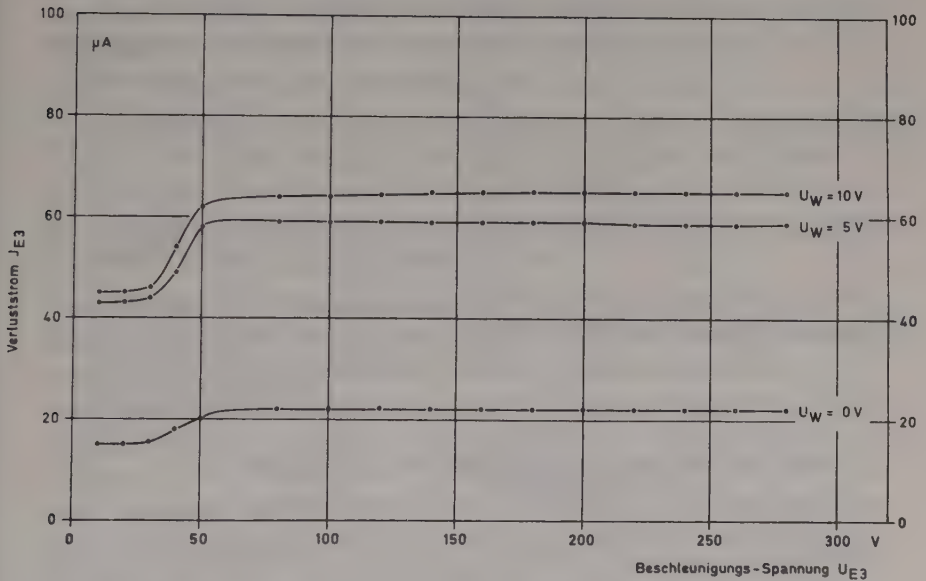


Bild 6A: Abhängigkeit des Verluststromes  $J_{E3}$  von der Beschleunigungs-Spannung  $U_{E3}$

Im Energiebereich über 300 eV wird der Elektronenstrahl mit einer abgeänderten Schaltung fokussiert. Durch Einbeziehen der Elektrode E1 in das Fokussierungssystem wird eine dreiteilige sog. Einzellinse gebildet [2]. Die Außenelektroden liegen auf gleichem Potential, welches auch die Energie der austretenden Elektronen bestimmt. Die Brennweite der Linse wird durch das Potential der Mittelelektrode festgelegt; das

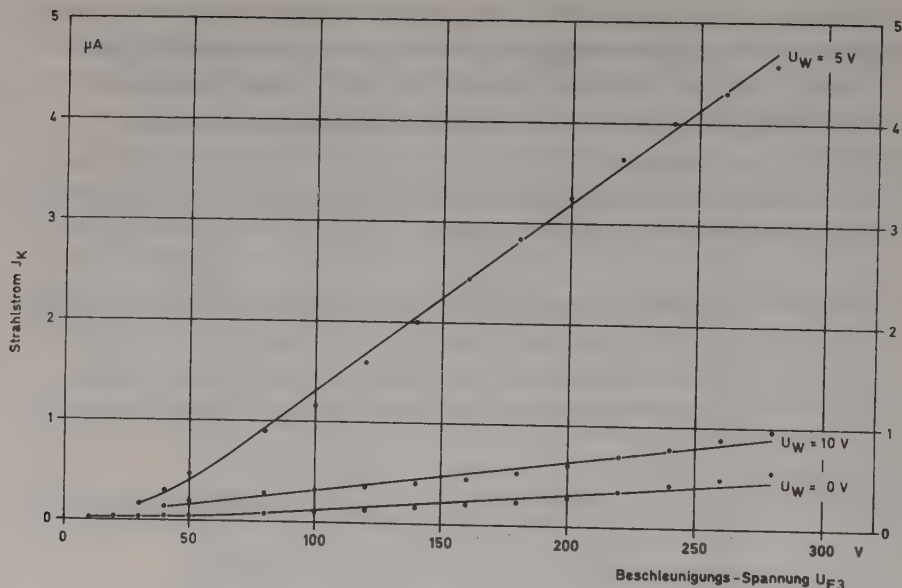


Bild 7A: Verlauf des Strahlstroms  $J_K$  mit der Elektronenenergie

Verhältnis von  $\frac{U_2}{U_3}$  ist auch hier konstant zu halten.

In beiden Fällen beeinflusst eine Änderung der Linsenbrennweite weder die Strahlstromstärke, noch die Energie der Elektronen.

Mit der Elektrode E 3 ist ein Kollimator verbunden, der durch eine Öffnung im Zentrum des Leuchtschirms geführt ist und die Elektronen des Primärstrahls gegen die Potentiale im Beugungsraum abschirmt. Zur Ablendung des optischen Strahls der Kathode ist das Rohr mit einer vorderen Blende von 0,8 mm  $\varnothing$  versehen. Die Energiebreite des Primärstrahls ist durch die Maxwellverteilung thermischer Elektronen bedingt und beträgt für eine reine Wolfram-Kathode - Betriebstemperatur 2700°K - etwa 0,5 eV.

In vielen Fällen ist der Informationsinhalt der Intensitätsprofile einzelner Reflexe wichtig. Die echte Intensitätsverteilung ist jedoch immer durch die apparativ bedingte Verbreiterung der Linien verfälscht.

Die Durchführung einer Entfaltung erfordert die genaue Kenntnis der apparativen Einflüsse wie z.B. Primärstrahlbreite, Strahldivergenz, Linienverbreiterung durch den Detektor und die analytische Form der Apparate-Linie.

Zur Bestimmung dieser Einzeldaten wurde - nach Herausschwenken des Kristalls aus dem Strahlengang - das Profil des Primärstrahls für verschiedene Elektronenenergien direkt mit dem Faraday-Käfig gemessen; eine Strahlverbreiterung durch Beugung am Kristall ist hierbei ausgeschlossen.

Die so ermittelte Linie ist wieder das Faltungsprodukt der Primärstrahl- mit der Detektorfunktion und in dieser Form grundsätzlich allen eigentlichen Intensitätskurven überlagert.

Das gemessene apparative Linienprofil kann unmittelbar nur bei der Auswertung des direkt am Kristall reflektierten Primärstrahls - des OO-Reflexes - angewendet werden. Zur Entfaltung der Intensitätsprofile von  $(h,k)$ -Reflexen ist die Abhängigkeit der apparativen Linienbreite von der Divergenz des Primärstrahls und damit vom Beugungswinkel zu berücksichtigen.

Die Winkelabhängigkeit der Primärstrahldivergenz kann erst nach Entfaltung der Apparatefunktion ermittelt werden. Das apparative Linienprofil wird in guter Näherung durch eine Gauß-Verteilung beschrieben - Bild 8A.

Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite (HWB) dieser Linie von der Primärenergie ist in Bild 9A dargestellt.

Um ein Maß für den Durchmesser des Primärstrahls am Ort des Kristalls, des Faraday-Käfigs und des Leuchtschirms sowie für die Strahldivergenz zu erhalten, wurde von der Halbwertsbreite der apparativen Linie die HBW der Detektorfunktion - diese wird weder durch eine Gauß - noch durch eine Cauchy-Verteilung

befriedigend beschrieben - linear abgezogen. Mit der Annahme, daß der Strahldurchmesser am Ort des Faraday-Käfigs gleich der dreifachen Halbwertsbreite ist - in guter Näherung erfüllt, da an der Stelle  $x = 1,5$  HWB die Intensität der apparativen Linie bereits unter  $10^{-2}$  der Maximalintensität abfällt - wurde dann die Strahldivergenz  $\alpha$  und der Strahldurchmesser  $D$  auf dem Kristall bzw. dem Leuchtschirm ermittelt.

Eine Zusammenstellung der einzelnen Daten zeigt Tabelle 1 A.

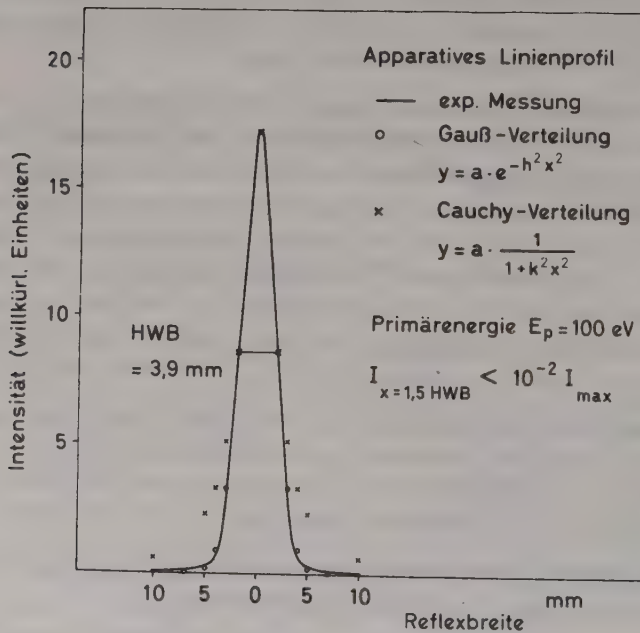


Bild 8A: Apparatives Linienprofil

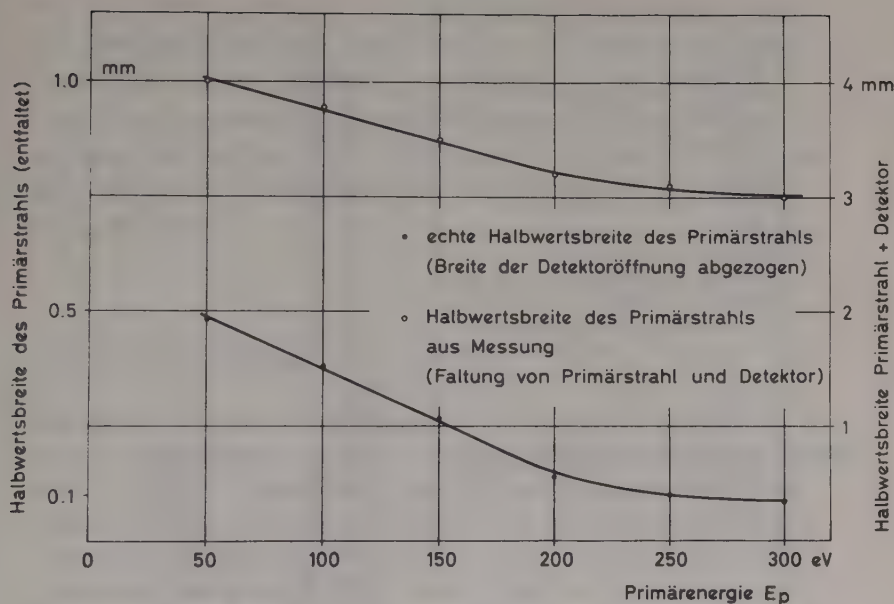


Bild 9A: Abhängigkeit der Primärstrahlbreite von der Elektronenenergie

Die Strahldurchmesser  $D$  auf dem Leuchtschirm stimmen gut mit Ergebnissen überein, die durch photographische Aufnahmen des auf dem Leuchtschirm abgebildeten Primärstrahls und Filmvermessung mit dem Meßmikroskop ermittelt wurden, z.B. für 50 eV  $D = 2,0 - 2,2$  mm aus Filmdaten.

Die Anwendung der für die Entfaltung von Gaußfunktionen üblichen Beziehung

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{mit}$$

$\beta$  = eigentliche Linienbreite,  $B$  = gemessene Linienbreite,

$b$  = Breite der Detektorfunktion, ergibt unrealistische Werte

Tabelle 1 A: Apparative Daten

| Primär-<br>energie E <sub>p</sub><br>eV | Halbwertsbreite<br>app. Linie 1.)<br>mm | Grad  | Halbwertsbreite<br>Primärstrahl 2.)<br>mm | Grad  | Strahl-<br>divergenz α 3.)<br>Minuten | Strahldurchmesser D auf<br>Kristall Leuchtschirm 4.)<br>mm | mm  |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-------|-------------------------------------------|-------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----|
| 300                                     | 3.06                                    | 0.918 | 0.081                                     | 0.058 | 2                                     | 0.02                                                       | 0.1 |
| 250                                     | 3.1                                     | 0.93  | 0.098                                     | 0.07  | 8                                     | 0.08                                                       | 0.4 |
| 200                                     | 3.2                                     | 0.96  | 0.14                                      | 0.10  | 12                                    | 0.12                                                       | 0.6 |
| 150                                     | 3.5                                     | 1.05  | 0.265                                     | 0.19  | 24                                    | 0.24                                                       | 1.1 |
| 100                                     | 3.78                                    | 1.13  | 0.38                                      | 0.27  | 34                                    | 0.34                                                       | 1.6 |
| 50                                      | 4.00                                    | 1.20  | 0.48                                      | 0.34  | 44                                    | 0.44                                                       | 2.1 |

- 1.) Faltungsprodukt aus Primärstrahl- und Detektorfunktion,  
gemessen am Ort des Faraday-Käfigs, 115 mm vor Austrittsblende der El.Kanone
- 2.) Primärstrahl entfaltet durch Subtraktion der HWB (app. Linie - Detektorfunktion)  
gültig bezüglich Ort des Faraday-Käfigs.
- 3.) Ermittelt mit Annahme:  
Strahldurchmesser = 3 x HWB - Primärstrahl
- 4.) 1' Strahldivergenz  $\hat{=}$  0.01 mm auf der Kristalloberfläche  
1' Strahldivergenz  $\hat{=}$  0.047 mm auf dem Leuchtschirm

für die Strahldivergenz  $\alpha$  und den Strahldurchmesser D auf dem Leuchtschirm, z.B. für 50 eV  $\alpha = 15'$  und  $D = 0,7$  mm.

Alle Daten gelten nur für den Primärstrahl bzw. für den direkt am Kristall reflektierten 00-Strahl; bei der Auswertung von Reflexen der Indizierung (h,k) ist die Abhängigkeit der Primärstrahldivergenz vom Beugungswinkel zu berücksichtigen.

## 10.2 Kristallmanipulator

Der gesamte Manipulatoraufbau [14] - Bild 10A - wird von drei in Gewindebuchsen verstellbaren Spindeln getragen, welche zur parallelen Höhenverstellung der Achse synchron - Kopplung durch ein zentrales Zahnrad - in den Buchsen verdreht werden. Eine Vertikalverstellung von  $\pm 5$  mm mit einer reproduzierbaren Genauigkeit von 0,2 mm ist möglich.

Nach Aufhebung der Kopplung kann jede Spindel individuell verdreht werden, wobei eine Verkipfung der Achse eintritt. Die maximale Schrägstellung der Achse beträgt  $5^\circ$ .

In kugeligen Lagerschalen am oberen Ende der Spindeln ist als Träger für den Zwischenflansch zur Drehdurchführung eine dreieckige Platte gelagert, deren Lage mit drei verstellbaren Querschrauben fixiert ist. Das Flanschzentrum ist in allen horizontalen Richtungen um 3 mm aus der Mittellage verschiebbar. Eine Justierung mit größeren Parallelverschiebungen ist nicht notwendig; die Verstellmöglichkeiten reichen - bei der gegebenen genauen Flanschanordnung der Beugungskammer - zur Zentrierung der Kristalloberfläche aus.

Ein eingeschweißter Edelstahl-Wellbalg verkoppelt flexibel und vakuumdicht den Zwischen- mit dem Grundflansch.

Der Drehmanipulator für die Winkeleinstellungen der Kristall-

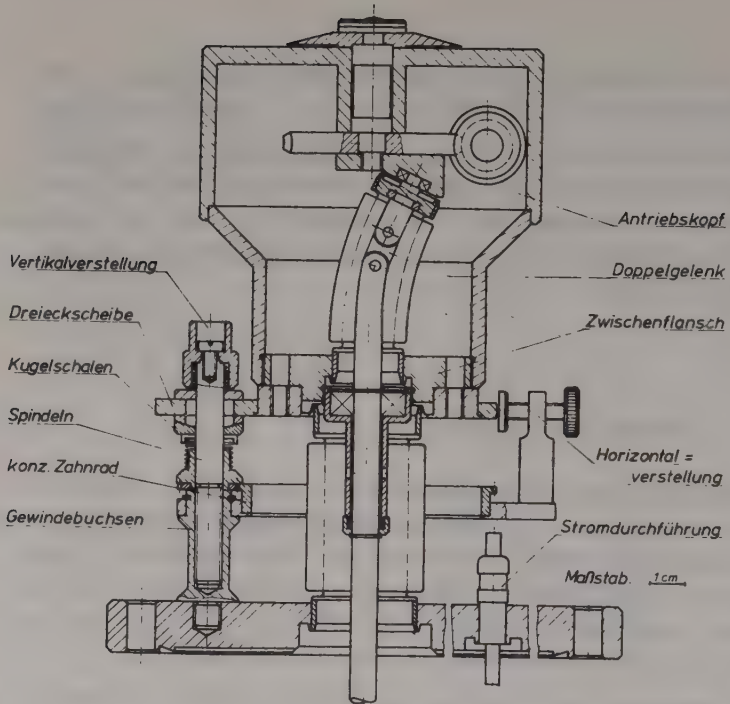


Bild 10A: Maßstäbliche Schnittzeichnung des  
Kristallmanipulators

oberfläche - ein stopfbuchsloser Taumelantrieb mit Abdichtung durch einen Wellbalg - ist über den Zwischenflansch vakuumdicht mit der Justiereinrichtung verbunden. Die Drehachse ist in einer 50 mm langen Kupferbuchse geführt und einseitig - in Höhe des Zwischenflansches - in einem Kugellager aus Edelstahl gelagert. Das untere Ende der Führungsbuchse trägt ein auswechselbares, versilbertes Kupfergleitlager sehr enger Toleranz. Diese ausgedehnte Führung der Drehachse bedeutet - neben einer hohen Genauigkeit für die Achsdrehung - eine Verkürzung der freistehenden Achse und damit eine weit-

gehende Unterdrückung von mechanischen Schwingungen. Die allseitige Verstellbarkeit der Justiervorrichtung bleibt ohne Einschränkung durch die Achslagerung erhalten.

Die Achse wird hier mit einem Doppelgelenk abgewinkelt. Die Rückstellkraft des abgebogenen Federkörpers wird so vom Getriebe aufgefangen; die Drehachse ist von Querdrücken entlastet. Die größte Abweichung der Achse bei Drehung um  $360^{\circ}$  ist in der  $180^{\circ}$ -Stellung vorhanden und kleiner als 0,01 mm.

Der Antriebskopf der Drehdurchführung enthält ein Schneckengetriebe mit Lagerung der Schneckenachse in exzentrischen Lagerbuchsen. Bei spielfreier Einstellung des Triebs, einer 1 : 72 Übersetzung und 50-facher Unterteilung des Einstellknopfes wird eine reproduzierbare Einstellgenauigkeit von  $0,1^{\circ}$  bzw. 6' bei Direktablesung erreicht; die Einstellgenauigkeit ist bei Noniusablesung um eine Größenordnung verbessert.

Auf der Oberseite des Antriebskopfes kann die Winkelstellung der Achse in  $10^{\circ}$ -Schritten abgelesen werden.

Die Kristallheizung, die Ablenkplatten und das Thermoelement zur Messung der Kristalltemperatur sind an die neun im Grundflansch eingeschweißten Stromdurchführungen angeschlossen.

### 10.3 Ionenkanone

Die prinzipielle Anordnung der Elektroden und ihre Schaltung ist in Bild 11A dargestellt. Die einzelnen Elektroden sind aus Edelstahl geformt und werden von drei Keramiksäulen getragen. Vor dem Einbau wurden alle Einzelteile durch elektrolytische Politur von anhaftenden Verunreinigungen gesäubert. Die günstigsten Blendenöffnungen und Elektrodenabstände wurden in einer Versuchsausführung der Ionenkanone ermittelt; an Stelle

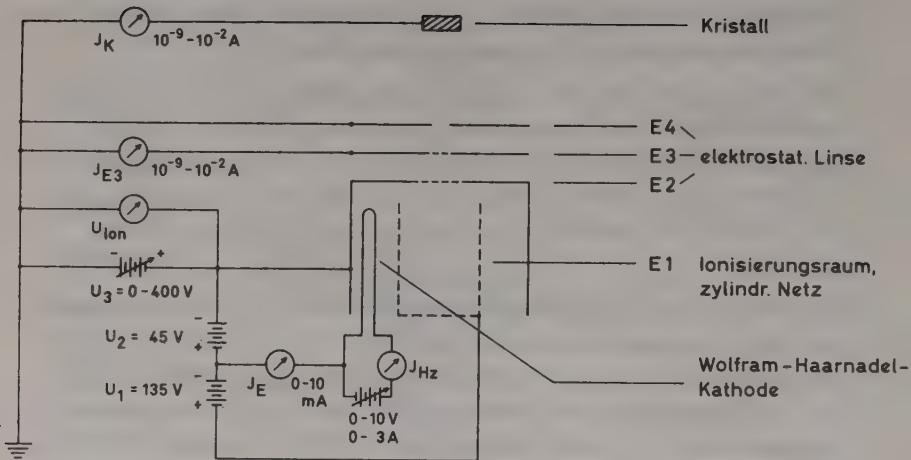


Bild 11A: Prinzip und Schaltung der Ionenkanone

des Kristalls war hierbei ein Leuchtschirm im Abstand von 15 cm vor der Austrittsblende angebracht.

Elektronenquelle ist eine Haarnadelkathode aus Wolframdraht von 0,2 mm Durchmesser und einer emittierenden Länge von 4 cm; für einen Emissionsstrom von 10 mA wird eine Kathodentemperatur von  $2600^{\circ}\text{K}$  benötigt. Die Lebensdauer der Kathode beträgt bei dieser Belastung etwa 400 h und erhöht sich auf etwa 2100 h beim Betrieb mit nur 5 mA [6].

Die emittierten Elektronen werden in dem elektrischen Feld zwischen Kathode und zylindrischen Netz beschleunigt, durchdringen die Gittermaschen und ionisieren im Netzzinnern die Edelgasatome. Die Ionen werden mit der Elektrode E 2 - 12 mm Durchmesser der Blendenöffnung - aus dem Netzzylinder abgesaugt und mit dem Potential der Mittelelektrode E 3 der Einzel-

linse auf ihre Endenergie beschleunigt. Die Fokussierung des Strahls erfolgt dann mit der elektrostatischen Linse (weitere Blendendurchmesser 6 bzw. 5 mm). Permanente Kontrolle des Ionenstroms auf den Kristall bzw. des Verluststroms auf die Mittelelektrode E 3 sichert die reproduzierbare Wiederholung spezieller Reinigungsbedingungen.

Die Stromdichte des Ionenstrahls ist vom Emissionsstrom der Kathode sowie vom Partialdruck des eingelassenen Edelgases abhängig. Der Zusammenhang des Ionenstroms auf den Kristall  $J_K$  bzw. auf die Mittelelektrode (E 3)  $J_M$  mit dem Emissionsstrom bzw. dem Partialdruck ist in den Bildern 12A und 13A für wahre

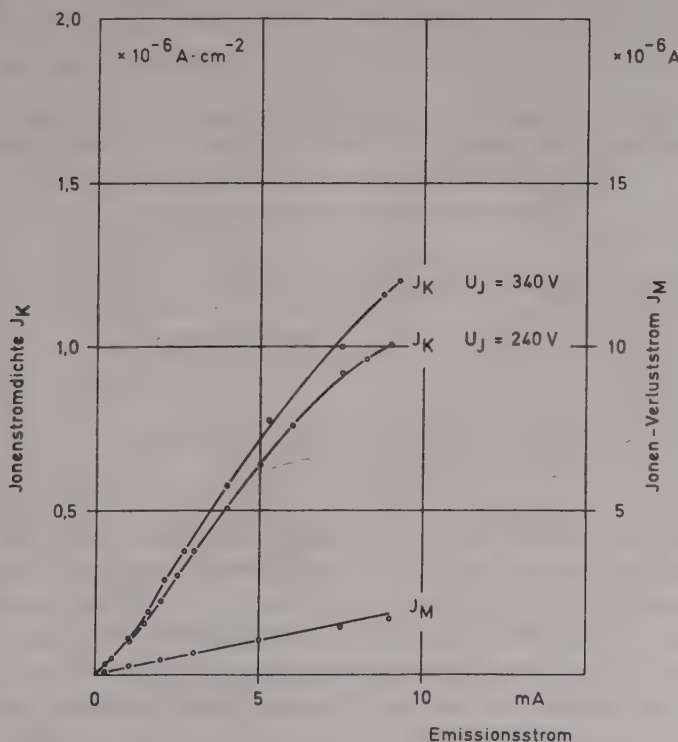


Bild 12A: Abhängigkeit des Ionenstroms  $J_K$  vom Emissionsstrom der Kathode

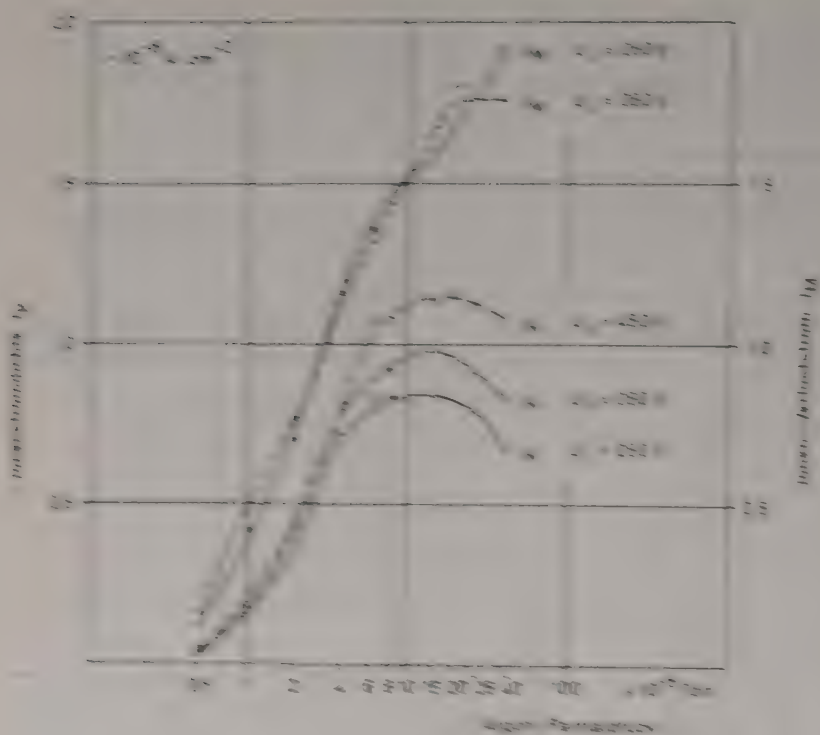


图 1 不同剂量对大白鼠的效应

selbständige Gasentladung gezündet werden. Strombegrenzungswiderstände verhindern einen unkontrollierten Anstieg des Entladungsstromes über 10 mA hinaus.

Eine Veränderung der festen Spannungen  $U_1$  und  $U_2$  hat nur geringen Einfluß auf die Ionenausbeute; die Spannungswerte  $U_1 = 135$  V bzw.  $U_2 = 45$  V sind optimal.

Die Endenergie der austretenden Ionen ist durch das Potential an der Mittelelektrode E 3 bestimmt. Zur genauen Ermittlung der wahren Ionenenergie ist das Effektivpotential des zylindrischen Netzes zu berücksichtigen [88], welches über die Ionenenergie - gemessen durch Anlegen eines Gegenfeldes an E 3 - mit 150 V bestimmt wurde. Die Energie der austretenden Ionen beträgt damit  $U_w = (U_3 + 150)$  eV.

Die Abhängigkeit des Ionenstroms  $J_K$  bzw.  $J_M$  von der Beschleunigungsspannung - aufgetragen gegen die gemessene Spannung  $U_3$  - ist in den Bildern 14A und 15A dargestellt.

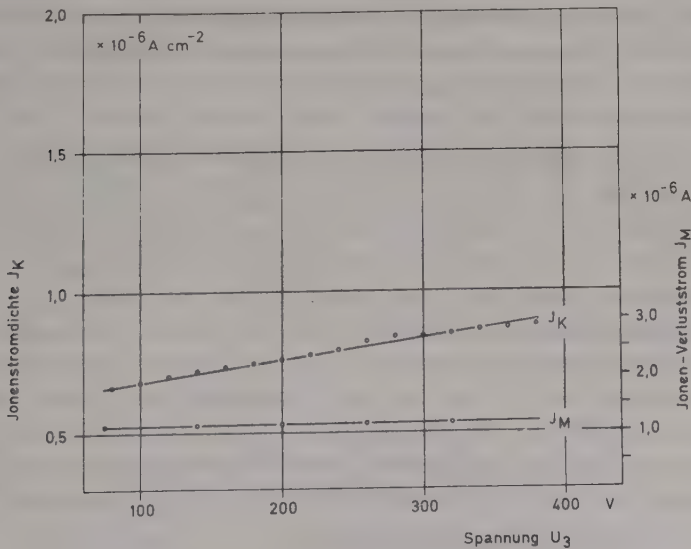


Bild 14A: Abhängigkeit des Ionenstroms  $J_K$  von der Ionenenergie.

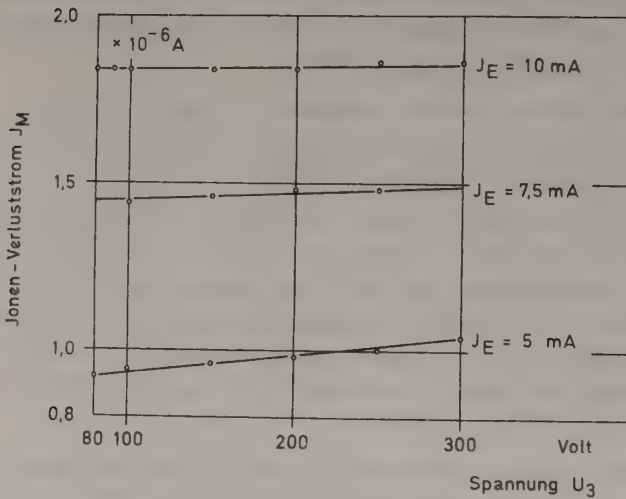


Bild 15A: Ionenstrom  $J_M$  in Abhängigkeit von der Ionenenergie für verschiedene Emissionsströme  $J_E$  der Kathode

Zur Bestimmung des Strahldurchmessers wird am Ort des Kristalls - in 15 cm Abstand von der Austrittsblende der Ionenkanone - ein Leuchtschirm aufgestellt. Die Fotometrierung des Leuchtflecks ergab für 250 eV-Ionen eine Halbwertsbreite des Intensitätsmaximums von 1 cm; diese ist für 350 eV-Ionen mit 8 mm geringfügig kleiner.

## 11. Theoretische Grundlagen

### 11.1 Fehlordnung der 110-Gold-Oberfläche

Zur Interpretation von diffusen LEED-Interferenzen der 110-Au-Oberfläche wird die kinematische, statistische Fehlordnungstheorie angewendet. Vorausgesetzt werden zwei verschiedene Oberflächenmodelle, eine ebene und eine stufenförmig strukturierte Oberfläche. Mit beiden Strukturmodellen wird dann eine Deutung der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur auf der 110-Au-Oberfläche versucht.

#### 11.11 Modell 1: Die ebene Oberfläche

In Bild 16A ist die Atomanordnung der ebenen Oberfläche dargestellt. Die Atomketten mit den Streuwerten  $F_1$  bzw.  $F_2$  sind in  $[110]$ -Richtung dichtest gepackt. Die  $(2 \times 1)$ -Überstruktur entsteht durch alternierende Folge von Ketten der Streuwerte  $F_1$  und  $F_2$ ; die Periodizität der Kettenfolge ist durch statistisch eingebaute Fehler gestört. Die Wahrscheinlichkeit, daß auf eine Kette mit dem Streuwert  $F_1$  eine solche mit  $F_2$  folgt ist  $\alpha_1$ ; die Wahrscheinlichkeit  $1-\alpha_1$  gilt dann für die Kettenfolge  $F_1 - F_1$ . Analog entsprechen  $\alpha_2$  und  $1-\alpha_2$  den Kettenfolgen  $F_2 - F_1$  bzw.  $F_2 - F_2$ .

Für Röntgenstrahlen wäre mit diesem Ansatz das Problem bereits befriedigend gelöst, da Interferenzen aus Mehrfachstreuung praktisch nicht vorkommen. Für die Deutung von LEED-Diagrammen ist diese Darstellung zu einfach, da die unmittelbaren Nachbarn die Partialwellen beeinflussen; die Vielfachstreuung ist bei der Beugung langsamer Elektronen nicht vernachlässigbar.

Bei der Auswertung soll nur der Einfluß der unmittelbaren Nachbarn berücksichtigt werden. Damit ergeben sich dann die folgenden

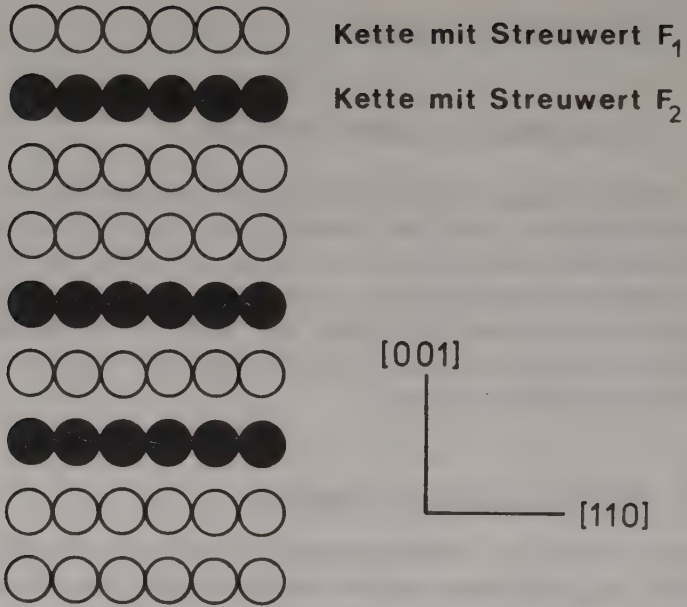


Bild 16A: Ebenes Modell der 110-Au-Oberfläche

verschiedenen Kettenstreuwerte:

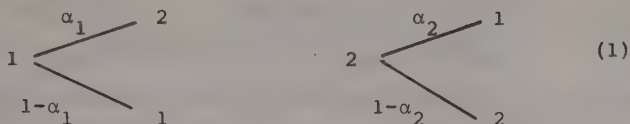
$$F_{111}, F_{112}, F_{121}, F_{122}, F_{211}, F_{212}, F_{221}, F_{222}.$$

Der mittlere Index kennzeichnet die Art der Kette -  $F_1$  oder  $F_2$  - während die beiden äußeren Indizes die benachbarten Kettenarten angeben. Die Verschiedenheit der Streuwerte hängt von der Primärenergie und der Einfalls- bzw. Streurichtung der Elektronen sowie von atomaren Streufaktor  $f(\sqrt{E_p})$  ab. Durch die Hinzunahme entfernterer Nachbarn kann die Mehrfachstreuung beliebiger Ordnung berücksichtigt werden.

Die Lösung dieses statistischen Problems - bei zwei Kettenarten

genügt eine einfache Statistik mit den Wechselwirkungsenergien der unmittelbaren Nachbarn ( $S = 1$ ) - ist seit 1954 bekannt [86].

Für das Nachfolgeprinzip gilt:



Die Wahrscheinlichkeiten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind mit den Wechselwirkungsenergien

$$V_{11}, V_{12}, V_{21}, V_{22} \quad \text{mit } V_{12} = V_{21} \quad (2)$$

verknüpft:

$$\alpha_1 = \frac{e^{-\frac{V_{12}}{2kT}}}{e^{-\frac{V_{11}}{2kT}} + e^{-\frac{V_{12}}{2kT}}} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_2 = \frac{e^{-\frac{V_{21}}{2kT}}}{e^{-\frac{V_{21}}{2kT}} + e^{-\frac{V_{22}}{2kT}}} \quad (3)$$

Mit den Beziehungen

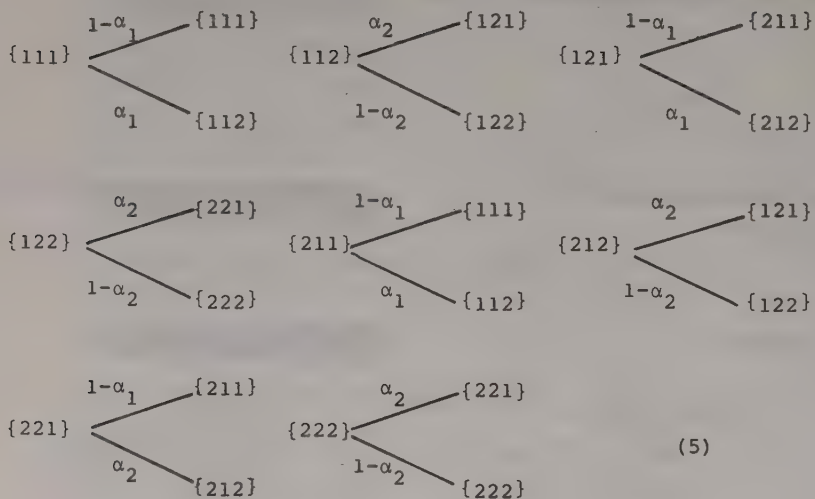
$$\overline{V}_1 = \frac{V_{11} - V_{12}}{2} \quad \text{und} \quad \overline{V}_2 = \frac{V_{22} - V_{21}}{2}$$

folgt

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^{-\frac{\overline{V}_1}{2kT}}}{\cosh \frac{\overline{V}_1}{2kT}} ; \quad \alpha_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^{-\frac{\overline{V}_2}{2kT}}}{\cosh \frac{\overline{V}_2}{2kT}} \quad (4)$$

Damit wird die Methode der Komplexionsstatistik [86] angewend-

bar, d.h. das folgende allgemeine Nachfolgeschema kann aufgestellt werden:



Die Aufstellung der Nachfolgewahrscheinlichkeiten geht von einem Kettentripel aus und legt eine weitere Kette an; damit entsteht ein neues Kettentripel; je zwei Anfangs- und Endkettenarten der beiden Tripel stimmen überein d.h.

$$\{i \ k \ l\} \longrightarrow \{k \ l \ j\}$$

Die einzelne Kette wird damit ohne die Nachfolgewahrscheinlichkeiten zu ändern, durch ein Kettentripel ersetzt. Jedem Tripel kann dann der Streuwert  $F_{ikl}$  zugeordnet werden. Auf diese Weise ist das statistische Problem ohne Schwierigkeiten lösbar. Mit der Beschränkung auf den Einfluß der unmittelbaren Nach-

barn soll hier nur die Lösung vereinfacht werden; mit  
Komplexionen n-ter Ordnung

$$\{i_1 \dots i_n\} \quad n = \text{ungerade}$$

kann die Statistik beliebig erweitert werden.

Die Lösung des vorliegenden Problems erfordert die Aufstellung  
der Eigenwert-Matrix X und die Ermittlung aller Eigenwerte  $\lambda_i$ .

Für die Matrix X folgt:

$$X = \begin{matrix} & \begin{matrix} 111 & 112 & 121 & 122 & 211 & 212 & 221 & 222 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 111 \\ 112 \\ 121 \\ 122 \\ 211 \\ 212 \\ 221 \\ 222 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1-\alpha_1 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 & 1-\alpha_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-\alpha_1 & \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & 1-\alpha_2 \\ 1-\alpha_1 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 & 1-\alpha_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-\alpha_1 & \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & 1-\alpha_2 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (6)$$

Die Eigenwerte  $\lambda_i$  der Matrix X

$$|X - \lambda E| = 0 \quad E = \text{Einheitsmatrix} \quad (7)$$

lösen in diesem Fall das Problem vollständig; mit

$$A = \begin{pmatrix} 1-\alpha_1 & \alpha_1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \alpha_2 & 1-\alpha_2 \end{pmatrix} \quad \lambda E = \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

läßt sich Gleichung (7) umformen in:

$$\begin{vmatrix} A - \lambda E & B & O & O \\ O & -\lambda E & A & B \\ A & B & -\lambda E & O \\ O & O & A & B - \lambda E \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

Nach den allgemeinen Rechenregeln für Determinanten ergibt sich die Diagonalform:

$$\begin{vmatrix} -\lambda E & & & \\ & -\lambda E & & \\ & & -\lambda E & \\ & & & A+B-\lambda E \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

6 Eigenwerte  $\lambda_i$  sind gleich 0; die beiden übrigen Lösungen lauten:

$$\lambda_1 = 1, \quad \lambda_2 = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2) \quad (10)$$

Die gleichen Eigenwerte ergeben sich übrigens aus der einfachen Paarstatistik, wie ein Vergleich der zugehörigen Determinante

$$\begin{vmatrix} 1 - \alpha_1 - \lambda & \alpha_1 \\ \alpha_2 & 1 - \alpha_2 - \lambda \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A + B - \lambda E \end{vmatrix} \quad (11)$$

zeigt. Diese Gesetzmäßigkeit gilt unabhängig von der speziellen Reichweite der Wechselwirkungen des Mehrfachstreuproblems.

Die Entartung der Säkulargleichung (9) kann zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsfolgen führen, da

die Berechnung der Einzelelemente der dann benötigten potenzierten Matrix in der Form

$$\sum_1 C_{ik}^{(1)} \lambda_1^{(m)} \quad (\text{vergl. auch Gleichung (15)})$$

nicht in jedem Fall möglich ist. Diese Schwierigkeit kann hier jedoch umgangen werden. Die Entartung von (6) ist offenbar durch die jeweils vier gleichen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  bedingt. Geringfügige Änderungen heben diese Entartung also sofort auf. Mit Hilfe von Grenzwertbetrachtungen kann dann gezeigt werden, daß die Lösung von (6) doch möglich ist, wenn die Berechnung der  $C_{ik}$  entsprechend erfolgt. Die Berücksichtigung nur geordneter Ketten stellt hierbei keine Beschränkung der Allgemeinheit dar.

Ganz allgemein gilt daher: Das Mehrfachstreuproblem hat auf die Eigenwerte, aus denen das Beugungsbild bestimmt werden kann, keinen grundsätzlichen Einfluß. Die erforderlichen Konstanten sind allerdings erheblich schwieriger mit den hier noch unbekannten Größen  $F_i$  zu berechnen; explizite Angaben der Konstanten sind wegen der für langsame Elektronen noch nicht ermittelten Atomformfaktoren vorerst unmöglich.

Das prinzipielle Verfahren zur Bestimmung der Konstanten soll hier nur kurz skizziert werden.

Das gestreute Elektron wird - wie bei Beugungsproblemen mit Röntgenstrahlen - als ebene Welle betrachtet. Die rückgestreute Intensität ist dann [84]

$$I \sim \sum_{m=N-1}^{N+1} \overline{F_j F_{j+m}^*} e^{2\pi i m l} (N - |m|) \quad (12)$$

Die Bestimmung des Mittelwertes  $\overline{F_j F_{j+m}^*}$  hat unter Anwendung der Eigenwerte zu erfolgen; hierzu sind noch folgende Größen

erforderlich:

$p_i$  die a-priori-Wahrscheinlichkeit eine Kettenkomplexion von der Art  $i$  zu finden.

$P_{ik}^{(m)}$  die Wahrscheinlichkeit im Abstand  $m$  eine Komplexion der Art  $k$  anzutreffen, wenn die Ausgangskomplexion von der Art  $i$  war.

Für den gesuchten Mittelwert gilt dann  $|85||86|$

$$\overline{F_j F_{j+m}^*} = \sum_i \sum_k p_i P_{ik}^{(m)} F_i F_k^* + \quad (13)$$

für die weitere Berechnung sind noch folgende Beziehungen wichtig:

$$\sum_i p_i = 1 \quad \sum_k P_{ik}^{(m)} = 1 \quad \sum_i p_i P_{ik}^{(m)} = p_k$$

$$p_i P_{ik}^{(m)} = p_k P_{ik}^{(-m)} \quad \text{und} \quad \lim_{m \rightarrow \infty} P_{ik}^{(m)} = p_k \quad \text{für jedes } i$$

$$\text{sowie } P_{ik}^{(m)} = \sum_j C_{ik}^{(j)} \lambda_j^m. \quad (14)$$

Der Ausdruck für den Mittelwert lautet damit

$$\overline{F_j F_{j+m}^*} = \sum_{i,k} [C_{ik}^{(1)} \lambda_1^m + C_{ik}^{(2)} \lambda_2^m] ; \quad (15)$$

$$\text{mit} \quad \sum_{i,k} C_{ik}^{(1)} = K_1 = A_1 + iB_1 \quad (16)$$

$$\text{und} \quad \sum_{i,k} C_{ik}^{(2)} = K_2 = A_2 + iB_2 \quad (17)$$

folgt schließlich

$$\overline{F_j F_{j+m}^*} = K_1 \lambda_1^m + K_2 \lambda_2^m \quad (18)$$

Die Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  können mit den Werten für  $p_i$  des hier behandelten speziellen Modells

$$p_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad \text{und} \quad p_2 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad (19)$$

bzw. über die Bestimmungsgleichungen

$$p_{ik}^0 = \delta_{ik} \quad \text{und} \quad p_{ik}^1 = 0, \quad \alpha_1, \alpha_2, 1 - \alpha_1, 1 - \alpha_2 \quad (20)$$

wobei die Werte für  $p_{ik}^1$  aus (5) folgen, berechnet werden. Für das ebene Oberflächenmodell sind  $K_1$  und  $K_2$  rein reell; ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Konstanten ist jedoch nicht möglich.

Mit dem Mittelwert (18) und unter Berücksichtigung der Symmetrie der Beziehungen (3) d.h.  $p_{ik}^m = p_{ik}^{-m}$  kann dann die Summation der Gleichung (12) ausgeführt werden.

Die gestreute Intensität ist danach proportional

$$I \propto K_1 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + K_2 \frac{1 - \lambda_2^2}{1 - 2 \lambda_2 \cos A_3 + \lambda_2^2} \quad (21)$$

Insgesamt werden zwei Reflexe beschrieben; ein scharfer Reflex, dessen Intensität proportional  $K_1$  ist und ein diffuser Reflex,

der im wesentlichen durch  $K_2$  gesteuert wird. Wegen der hier angenommenen Symmetrien (3), genügen zwei Eigenwerte zur Beschreibung des Problems.

Wenn alle Nachfolgewahrscheinlichkeiten in (3) verschieden angesetzt worden wären, hätten sich 8 verschiedene Eigenwerte ergeben, von denen  $\lambda_1 = 1$  ist. Offenbar verschwindet der Beitrag der übrigen - mit Ausnahme von  $\lambda_2$  - durch die Symmetrisierung des Problems.

Zur Beschreibung der gemessenen Intensitäts-Asymmetrien der Reflexprofile und die beobachtete l-Abhängigkeit der Reflexdiffusität ist dieses Modell - auch mit erweiterter Statistik bzw. ohne obige Symmetrisierung - nicht geeignet.

Ausführliche Hinweise zur Lösung dieser Fehlordnungsprobleme sind in der Spezialliteratur zu finden [84][85][86].

#### 11.12 Modell 2: Vergrößerte 110-Fläche

Die 110-Fläche der flächenzentrierten Metalle ist aus Atomketten parallel zur [110]-Richtung aufgebaut.

Nach Stranski kann diese Fläche durch An- bzw. Abbau einzelner Ketten vergrößern d.h. die einzelnen Ketten befinden sich dann in unterschiedlicher Höhenlage, die Oberfläche ist aufgeraut. Bild 17A zeigt einen Schnitt durch das Oberflächenmodell; die Fläche, an der gebeugt wird, steht senkrecht zur Zeichenebene.

Entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren wird bei der Lösung dieses statistischen Fehlordnungsproblems wieder die Wechselwirkung unmittelbarer Nachbarn einbezogen; die Mehrfachstreuung ist damit begrenzt berücksichtigt.

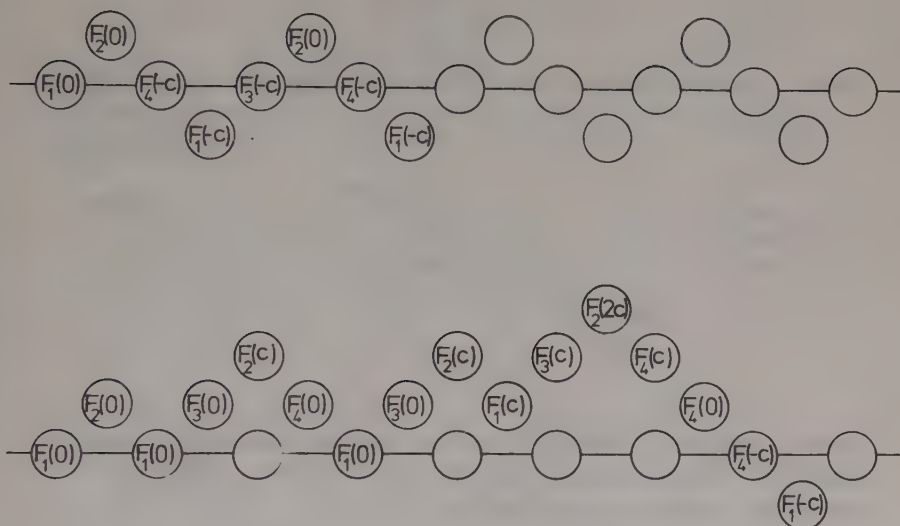
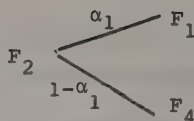
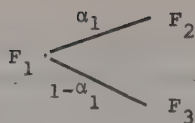


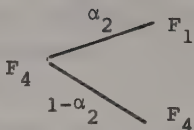
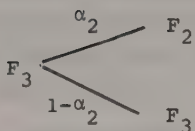
Bild 17A: Stufenmodell der 110-Au-Oberfläche

In dieser Oberfläche gibt es insgesamt vier Kettenarten, die sich bezüglich ihrer unmittelbaren Nachbarn unterscheiden; die Streuwerte  $F_v$  kommen in verschiedenen Höhenlagen  $v \cdot c$  -  $v$  = ganze Zahl,  $c$  = Konstante - vor. Aus der Normallage verschobene Streuwerte  $F_v$  - bezogen auf  $F_v$  mit dem Koordinatenwert 0, vergl. Bild 17A, wenn die  $z$ -Koordinate parallel  $[\bar{1}10]$  liegt - sind daher bei der Addition der Streuwellen mit einem Phasenfaktor der Form  $e^{i\varphi} = e^{i2\pi lc}$  zu versehen.

Die Nachfolgewahrscheinlichkeiten  $\alpha$  sind dann nach Bild 17A definiert:



(22)



Um das Problem zu vereinfachen, werden die Wechselwirkungsenergien - unter Berücksichtigung nur der unmittelbaren Nachbarn - symmetrisch angesetzt:

$$V_{12} = V_{21}, \quad V_{13} = V_{24}, \quad V_{32} = V_{41}, \quad V_{33} = V_{44}$$

Diese Symmetriebedingungen sind zwar plausibel, müssen aber im praktischen Fall nicht erfüllt sein; besonders wenn die Fläche verunreinigt ist und die einzelnen Fremdatome an den verschiedenen Kettentypen unterschiedlich stark angelagert werden - z.B. bei  $F_1$  wahrscheinlicher als bei  $F_2$  und  $F_3$  - sind Abweichungen zu erwarten.

Analog dem ersten Modell gilt für die Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten  $\alpha$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \frac{e^{-V_1}}{\cosh V_1} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_2 = \frac{1}{2} \frac{e^{-V_3}}{\cosh V_3} \quad (23)$$

mit 
$$V_1 = \frac{V_{13} - V_{12}}{2kT}, \quad V_2 = \frac{V_{33} - V_{32}}{2kT}$$

Die Statistik für negative Abfolge ist in diesem Modell jedoch nicht mehr symmetrisch; hier gilt wegen der Vertauschungssymmetrie der  $V_{ik}$

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \alpha_1 \\ F_1 \swarrow \quad \searrow F_2 \\ 1-\alpha_1 \quad F_4 \end{array} & \begin{array}{c} \alpha_1 \\ F_2 \swarrow \quad \searrow F_1 \\ 1-\alpha_1 \quad F_3 \end{array} \\
 & (24) \\
 \begin{array}{c} \alpha_2 \\ F_3 \swarrow \quad \searrow F_1 \\ 1-\alpha_2 \quad F_3 \end{array} & \begin{array}{c} \alpha_2 \\ F_4 \swarrow \quad \searrow F_2 \\ 1-\alpha_2 \quad F_4 \end{array}
 \end{array}$$

Diese Nachfolgewahrscheinlichkeiten lösen das statistisch-thermodynamische Fehlordnungsproblem. Für die Interpretation der gestreuten Intensität sind die verschiedenen Höhenlagen der Ketten von Bedeutung; die Streuwerte  $F_v$  sind - abhängig davon ob die nachfolgende Kette um  $c$  gehoben oder gesenkt vorkommt - mit dem Phasenglied  $e^{\pm i2\pi lc}$  gekoppelt.

Für das Streuproblem gelten die Nachfolgewahrscheinlichkeiten (22) und (24) dann in der Form:

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \alpha_1 \\ F_1 \swarrow \quad \searrow F_2 \\ 1-\alpha_1 \quad F_3 \end{array} & \begin{array}{c} \alpha_1 \\ F_2 \swarrow \quad \searrow F_1 \\ 1-\alpha_1 \quad F_4 \end{array} \\
 & (25a)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \alpha_2 \\ F_3 \end{array} \begin{array}{c} e^{+i\varphi} F_2 \\ 1-\alpha_2 \\ e^{+i\varphi} F_3 \end{array} & \begin{array}{c} \alpha_2 \\ F_4 \end{array} \begin{array}{c} e^{-i\varphi} F_1 \\ 1-\alpha_2 \\ e^{-i\varphi} F_4 \end{array} \\
 & (25a)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \alpha_1 \\ F_1 \end{array} \begin{array}{c} F_2 \\ 1-\alpha_1 \\ e^{+i\varphi} F_4 \end{array} & \begin{array}{c} \alpha_1 \\ F_2 \end{array} \begin{array}{c} F_1 \\ 1-\alpha_1 \\ e^{-i\varphi} F_3 \end{array} \\
 & (25b)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \alpha_2 \\ F_3 \end{array} \begin{array}{c} F_1 \\ 1-\alpha_2 \\ e^{-i\varphi} F_3 \end{array} & \begin{array}{c} \alpha_2 \\ F_4 \end{array} \begin{array}{c} F_2 \\ 1-\alpha_2 \\ e^{+i\varphi} F_4 \end{array}
 \end{array}$$

Sowohl das Nachfolgeschema (25a) als auch (25b) liefern die gleiche Eigenwertgleichung mit identischen Lösungen:

$$\begin{vmatrix}
 -\lambda & \alpha_1 & 1-\alpha_1 & 0 \\
 \alpha_1 & -\lambda & 0 & 1-\alpha_1 \\
 0 & e^{i\varphi} \alpha_2 & -\lambda(1-\alpha_2)e^{i\varphi} & 0 \\
 e^{-i\varphi} \alpha_2 & 0 & 0 & -\lambda(1-\alpha_2)e^{-i\varphi}
 \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

Die Auflösung dieser Determinante führt auf eine Gleichung vierten Grades in  $\lambda$ :

$$\lambda^4 - (1-\alpha_2)\cos\varphi\lambda^3 - [\alpha_1^2 - (1-\alpha_2)^2]\lambda^2 + 2\alpha_1(\alpha_1-\alpha_2)\cos\varphi\lambda - (\alpha_2-\alpha_1)^2 = 0 \quad (27)$$

Eine allgemeine Lösung dieser Gleichung ist nicht erforderlich. Der Gleichgewichtszustand der Oberfläche schließt große Unterschiede in den Höhenlagen der einzelnen Ketten aus. Die Wahrscheinlichkeit  $\alpha_2$  liegt daher für eine reale Oberfläche nahe 1.

Für eine erste Interpretation der LEED-Intensitäten soll daher nur eine wenig vergrößerte Oberfläche und  $\alpha_2 = 1$  vorausgesetzt werden. In dieser Näherung werden dann eigene Kettenfolgen  $F_3 - F_3$  bzw.  $F_4 - F_4$  ausgeschlossen; ein unbeschränkter Aufbau von Stufen kann damit nicht auftreten.

Die Eigenwertgleichung (27) hat mit der Voraussetzung  $\alpha_2 = 1$  dann die vereinfachte Form:

$$\lambda^4 - \alpha_1^2 \lambda^2 - 2 \alpha_1 (1 - \alpha_1) \cos \varphi \lambda - (1 - \alpha_1)^2 = 0 \quad (28)$$

Die Lösungen dieser Gleichung können numerisch mit Hilfe eines Rechners durch Einsetzen aller  $\lambda$  und  $\alpha_1$  im Wertebereich zwischen 0 und 1 ermittelt werden.

Die Bestimmung des Mittelwertes  $\overline{F_j F_{j+m}^*}$  erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie bei Modell 1.

Die gesuchte Intensitätsverteilung ergibt sich dann nach Ausführung der Summation in Gleichung (12) zu:

$$I = R \left[ K_1 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} + \sum_{v=2}^n \left[ \frac{B_v (1 - |\lambda|^2)}{1 - 2 |\lambda_v| \cos A_3 + |\lambda_v|^2} - \frac{2 D_v |\lambda_v| \sin A_3}{1 - 2 |\lambda_v| \cos A_3 + |\lambda_v|^2} \right] \right] \quad (29)$$

mit

$$R = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \quad \text{und den}$$

hier komplexen Konstanten

$$K_v = B_v + i D_v$$

Ähnlich Modell 1 beschreibt diese Intensitätsgleichung wieder einen scharfen Reflex, dessen Intensität proportional  $K_1$  ist und den symmetrischen Anteil diffuser Reflexe, deren Intensität bzw. Linienbreite von  $B_v$  und  $\lambda_v$  abhängt.

Zusätzlich werden durch das zweite Glied unter der Summe asymmetrische Anteile der diffusen Reflexe berücksichtigt. Jeder einzelne Eigenwert  $\lambda_v$  beschreibt dabei einen Reflex.

Dieses Oberflächenmodell ist damit die geeignete Grundlage für eine Interpretation der experimentellen LEED-Diagramme der 110-Gold-Oberfläche.

12. LITERATURVERZEICHNIS

1. C. Davisson and L.H. Germer  
Phys.Rev. 30, 705, 1927
2. W. Ehrenberg  
Phil.Mag. 18, 878, 1934
3. E.J. Scheibner, L.H. Germer, C.D. Hartman  
Rev.Sci.Instr. 31, 112, 1960
4. L.H. Germer and C.D. Hartman  
Rev.Sci.Instr. 31, 784, 1960
5. J.J. Lander, J. Morrison, F. Unterwald  
Rev.Sci.Instr. 33, 782, 1962
6. M.v. Ardenne, Tabellen zur angewandten Physik,  
Band 1, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften  
Berlin 1962
7. P.W. Palmberg  
Appl.Phys.Letters, 13, 183, 1968
8. L.A. Harris  
Surf.Sci. 15, 77, 1969
9. A.R.L. Moss and B.H. Blott  
Surf.Sci. 17, 240, 1969
10. H.E. Farnsworth  
Phys.Rev. 49, 605, 1936  
H.E. Farnsworth  
Phys.Rev. 49, 598, 1936  
R.L. Park and H.E. Farnsworth  
Surf.Sci. 2, 527, 1964
11. L.N. Tharp and E.J. Scheibner  
J.Appl.Phys. 38, 3320, 1967
12. N.J. Taylor  
Rev.Sci.Instr. 40, 792, 1969
13. H. Plöckl, K.H. Wiechers und D. Wolf  
Publikation in Vorbereitung
14. H. Plöckl, K.H. Wiechers und D. Wolf  
Vakuumtechnik 19, 110, 1970

15. H.E. Farnsworth, R.E. Schlier, T.H. George and  
R.M. Burger  
J.Appl.Phys. 29, 1150, 1958
16. H.D. Hagstrum and C.D'Amico  
J.Appl.Phys. 31, 715, 1960
17. H.B. Lyon and G.A. Somorjai  
J.Chem.Phys. 46, 2539, 1967
18. R.L. Park  
J.Appl.Phys. 37, 295, 1966
19. R.L. Jacobson and G.K. Wehner  
J.Appl.Phys. 36, 2674, 1965
20. P.G.W. Allen and B. Lang  
Vacuum 13, 359, 1963
21. A. Klopfer and W. Schmidt  
Vacuum, 10, 363, 1960
22. J. Marklund and H. Danielsson  
Rev.Sci.Instr. 37, 319, 1966
23. W. Bächler, Ionen-Zerstäuberpumpen  
Herausgegeben im Auftrag der Fa. E. Leybolds Nachf.  
Köln-Bayental
24. L.H. Germer and C.D. Hartman  
J.Appl. Phys. 31, 2085, 1960
25. L.H. Germer and A.U. Mac Rae  
J.Appl.Phys. 33, 2923, 1962
26. A.U. Mac Rae  
Science 139, 379, 1963
27. A.U. Mac Rae  
Surf. Sci. 4, 319, 1964
28. L.H. Germer, J.W. May and R.J. Szostak  
Surf. Sci. 8, 430, 1967
29. P.W. Palmberg and T.N. Rhodin  
J.Phys.Chem.Solids 29, 1917, 1968
30. T.E. Gallon, J.G. Higginbotham, M. Prutton and  
H. Tokutaka  
Thin Solid Films 2, 369, 1968

31. K. Stadler, Diplomarbeit 1970  
Univ. München, Inst. für Kristallographie
32. E.G. Mc Rae and C.W. Caldwell  
Surf.Sci. 2, 509, 1964
33. J. Marklund and S. Andersson  
Surf.Sci. 5, 197, 1966
34. E.A. Wood  
J.Appl.Phys. 35, 1306, 1964
35. H.E. Farnsworth and K. Hayek  
Surf.Sci. 8, 35, 1967
36. D.G. Fedak and N.A. Gjostein  
Acta Metallurgica 15, 827, 1967
37. P. Auger  
J.Phys.Radium 6, 205, 1925
38. J.J. Lander  
Phys.Rev. 91, 1382, 1953
39. L.A. Harris  
J.Appl.Phys. 39, 1419, 1968
40. E.J. Scheibner and L.N. Tharp  
Surf.Sci. 8, 247, 1967
41. R.E. Weber and W.T. Peria  
J.Appl.Phys. 38, 4355, 1967
42. P.W. Palmberg and T.N. Rhodin  
J.Appl.Phys. 39, 2425, 1968
43. C.C. Chang  
Surf.Sci. 25, 53, 1971
44. W. Eckstein  
Polarisationseffekte bei der elastischen Elektronen-  
streuung I PP 7/1, Feb. 1970
45. J.L. Robins, R.L. Gerlach and T.N. Rhodin  
Appl.Phys.Letters 8, 1966
46. R. Baudoing, R.M. Stern and H. Taub  
Surf.Sci. 11, 255, 1968
47. M.v. Laue  
Ann.Phys. 25, 569, 1936

48. H. Raether  
Hdb. d. Physik, Bd. XXXII, 443 ff.  
Springer Verlag Berlin 1957
49. M.v. Laue  
Materiewellen und ihre Interferenzen  
Akadem.Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1948
50. R.M. Stern und H. Taub  
CRC Critical Reviews in Solid State Sciences 1970
51. Y. Kainuma  
Acta Cryst. 8, 247, 1955
52. K. Shinohara  
Phys.Rev. 47, 730, 1935
53. W. Kossel  
Ann. Phys. 25, 512, 1936
54. A. Gervais, R.M. Stern and M. Menes  
Acta Cryst. 24, 191, 1968
55. L. de Bersuder  
Compt.Rend. 265, 885, 1967
56. E. Bauer  
Surf.Sci. 7, 351, 1967
57. W. Bollmann  
Crystal Defects and Crystalline Interfaces  
Springer Verlag Berlin, 1970
58. R. Frisch und O. Stern  
Hdb.d. Physik, 2. Auflage, Bd. XXII/2, 313 ff  
Springer Verlag Berlin, 1933
59. D.G. Fedak and N.A. Gjostein  
Surf.Sci. 8, 77, 1967
60. P.W. Palmberg and T.N. Rhodin  
Phys.Rev. 161, 586, 1967
61. P.W. Palmberg and T.N. Rhodin  
J.Chem.Phys. 49, 134, 1968
62. A.M. Mattera, R.M. Goodman and G.A. Somorjai  
Surf.Sci. 7, 26, 1967
63. S. Hagstrom, H.B. Lyon and G.A. Somorjai  
Phys.Rev.Lett. 15, 491, 1965

64. A.E. Morgan and G.A. Somorjai  
Surf.Sci. 12, 405, 1968
65. P.W. Palmberg  
The Structure and Chemistry of Solid Surfaces Sec. 29  
ed. G.A. Somorjai, Wiley, N.Y. 1969
66. J.T. Grant  
Surf.Sci. 18, 229, 1969
67. T.N. Rhodin, P.W. Palmberg and E. Plummer  
Structure and Chemistry of Solid Surfaces Sec. 22  
ed. G.A. Somorjai, Wiley, N.Y. 1969
68. H.A. Bethe  
Ann.d.Physik 87, 55, 1928
69. D.S. Boudreaux and V. Heine  
Surf.Sci. 8, 426, 1967
70. E.G. Mc Rae  
J.Chem.Phys. 45, 3258, 1966
71. E.G. Mc Rae  
Surf.Sci. 11, 479-507, 1968
72. E.G. Mc Rae and D.E. Winkel  
Surf.Sci. 14, 407, 1969
73. K. Kambe  
Z.Naturforsch. 22a, 322, 1967
74. K. Kambe  
Z.Naturforsch. 23a, 1280, 1968
75. C.B. Duke and C.W. Tucker  
Phys.Rev.Lett. 23, 1163, 1969
76. C.B. Duke, J.R. Anderson and C.W. Tucker  
Surf.Sci. 19, 117, 1970
77. C.W. Tucker and C.B. Duke  
Proc. 4th LEED Theory Seminar, 1 May 1970 pp 18-25
78. C.B. Duke and C.W. Tucker  
Surf. Sci. 15, 231, 1969
79. C.B. Duke  
Zusammenfassende Darstellung, 1970

- 80. J. Kessler  
Rev.Mod.Phys. 41, 3, 1969
- 81. M.G. Lagally and M.B. Webb  
Phys.Rev.Lett. 21, 1388, 1968
- 82. J.S. Schilling and M.B. Webb  
Phys.Rev. B, 2, 1665, 1970
- 83. G. Holzwarth and H.J. Meister  
Tables of Asymetry, Cross-Section and Related  
Functions for Mott Scattering of Electrons by  
Screened Gold and Mercury Nuclei.  
Inst.f.Theoret. Physik, Uni.München 1964
- 84. A.J.C. Wilson  
Proc.Roy.Soc. A 180, 277, 1942
- 85. H. Jagodzinski  
Acta Cryst. 2, 201, 1949  
208, 1949  
298, 1949
- 86. H. Jagodzinski  
Acta Cryst 7, 17, 1954
- 87. A.R. Stokes  
Proc.Phys.Soc. London 61, 382, 1948
- 88. H. Rothe und W. Kleen  
Hochvakuum Elektronenröhren Bd. 1  
Physikal. Grundlagen  
Akadem. Verlagsgesellschaft 1955, Frankfurt/Main.

Für die Anregung dieser Arbeit, die Unterstützung bei ihrer Durchführung und die stete Bereitschaft zu fördernden Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. H. Jagodzinski.

Die technischen Voraussetzungen zur Durchführung der vorliegenden Experimente schufen Herr H. Plöckl und Herr K.H. Wiechers; ihnen gilt mein besonderer Dank für die sorgfältige Arbeit bei der Entwicklung und Anfertigung der Beugungsapparatur. In diesen Dank möchte ich auch jene Mitarbeiter der Werkstatt einbeziehen, die an dieser Arbeit Anteil haben.

Herrn X. Gappa danke ich für die Mitarbeit beim Aufbau des Pumpstandes und für die photographische Reproduktion der Bilder.

Frl. A. Schmid schulde ich Dank für die sorgfältige Ausführung eines Großteils der Zeichnungen.

Frl. J. Oppermann und Frau Ch. Heck danke ich für die Hilfe bei der Auswertung der Reflexprofile.

Herrn Dipl.Phys.N.Müller danke ich für zahlreiche Diskussionen über spezielle Streuprobleme.

Bei Herrn H.Geismann und Herrn J.Sedlmair vom MPI für Physik, München-Freimann, bedanke ich mich für die Lösung von schwierigen und mit den Mitteln unseres Instituts nicht zu behandelnden technischen Teilproblemen; dem besonderen Können von Herrn Sedlmair verdanke ich dabei die zahlreichen ultrahochvakuumdichten Argon-Arc-Schweißungen.



## Lebenslauf

Am 24.2.1935 wurde ich als Sohn des Zahnarztes Dr. A. Wolf und seiner Ehefrau Marga geb. Kärst in Kehl/Rhein geboren. Hier besuchte ich von 1941 bis 1944 die Volksschule. Diese Schulausbildung wurde durch die Evakuierung Kehls unterbrochen. Erst ab Februar 1946 erhielt ich wieder regelmäßigen Unterricht am Progymnasium in Rheinbischofsheim/Kreis Kehl. Hier legte ich im Sommer 1951 die mittlere Reife ab. Anschließend war ich ein Jahr Praktikant in einem Maschinenbaubetrieb. Erst mit der Freigabe Kehls im Herbst 1952 war für mich die Möglichkeit eines weiteren Schulbesuchs gegeben. Ich trat in das Schiller-Gymnasium Offenburg ein, wo ich im Frühjahr 1955 das Abitur bestand. Nach weiterer halbjähriger Praktikantenzeit begann ich im Wintersemester 1955 mit dem Maschinenbau-Studium an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Seit dem Sommersemester 1956 studierte ich dort Physik. Ab dem Sommersemester 1960 arbeitete ich am Institut für theoretische Physik unter der Leitung von Prof. Dr. F. Wolf an meiner Diplomarbeit mit dem Titel "Untersuchung des Einflusses von Oberflächenkräften auf die Schichtbildung von Silber im Ultrahochvakuum".

Im Sommersemester 1964 schloß ich das Studium mit der Diplomprüfung ab. Seit Februar 1965 war ich dann als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Kristallographie der Universität München tätig.









